

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Р. М. Долинская

ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ РЕСУРСОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТИ И В ПРОЦЕССАХ ОСНОВНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

*Рекомендовано
учебно-методическим объединением по химико-технологическому
образованию в качестве учебно-методического пособия
для студентов учреждений высшего образования
по специальности 1-43 01 06 «Энергосберегающие технологии
и энергетический менеджмент» специализации 1-43 01 06-02
«Энергоэффективные технологии в химической
промышленности»*

Минск 2013

УДК 620.9:665.6/.7(075.8)

ББК 31:35я73

Д64

Рецензенты:

кафедра материаловедения и ресурсосберегающих технологий
УО «Гродненский государственный университет
имени Янки Купалы» (заведующий кафедрой
кандидат технических наук, доцент *С. В. Авдейчик*);
доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией
огнетушащих материалов НИИ физико-химических проблем
Белорусского государственного университета *В. В. Богданова*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Долинская, Р. М.

Д64 Энергосбережение в химической промышленности. Использование топливно-энергетических ресурсов при переработке нефти и в процессах основного органического и нефтехимического синтеза : учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-43 01 06 «Энергосберегающие технологии и энергетический менеджмент» специализации 1-43 01 06-02 «Энергоэффективные технологии в химической промышленности» / Р. М. Долинская. – Минск : БГТУ, 2013. – 82 с.

ISBN 978-985-530-274-3.

В учебно-методическом пособии изложены теоретические основы получения исходных веществ для органического синтеза; устройства и принципы работы типового технологического оборудования химических производств; способы оценки энергопотребления, энергетических потерь при производстве продуктов основного органического и нефтехимического синтеза.

УДК 620.9:665.6/.7(075.8)

ББК 31:35я73

ISBN 978-985-530-274-3

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2013
© Долинская Р. М., 2013

ПРЕДИСЛОВИЕ

Химическая промышленность является одним из основных крупных потребителей энергоресурсов. В отрасли в виде топлива, тепловой и электрической энергии расходуется $\approx 13\%$ всей перерабатываемой нефти, причем доля топлива составляет почти 40%, тепловой энергии – 46%, электроэнергии – 14%. Поэтому энергосбережение в отрасли имеет важнейшее значение.

Основные направления снижения энергоемкости производства в химической промышленности следующие:

- создание и внедрение новых технологических процессов, мощных комбинированных систем и установок большой единичной мощности;
- автоматизация поточных линий и производств, обеспечивающая наиболее эффективное использование сырьевых, материальных и топливно-энергетических ресурсов;
- исключение промежуточных операций (перекачка сырья и полупродуктов, их охлаждение и последующий нагрев);
- модернизация, реконструкция и техническое перевооружение технологических установок и производств, увеличение их мощности, совершенствование технологических схем и сокращение удельных расходов топливно-энергетических ресурсов;
- применение катализаторов, позволяющих существенно повысить выход целевых продуктов;
- широкое использование сбросной энергии для технологических нужд в системах внутризаводской промышленной теплофикации.

В химической промышленности энергопотребление определяется двумя противоположно действующими факторами – углублением переработки сырья в целях получения высококачественной продукции, которое приводит к увеличению расхода топливно-энергетических ресурсов на 1 т переработанной нефти, и постоянным совершенствованием технологии, обеспечивающим сокращение затрат энергоресурсов.

В настоящем учебно-методическом пособии сделана попытка систематизировать проблемы, связанные с сокращением расхода энергоресурсов в химической промышленности, определены некоторые пути решения этих проблем, в том числе рассмотрены раз-

личные технологические схемы и варианты их аппаратного оформления, проанализирована работа печей, технико-экономические показатели которых определяют расход топлива на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ), а также установок топливного производства.

В издании затронуты практически все вопросы, связанные с энергосбережением.

Для более глубокого их изучения рекомендуется обращаться к специальной литературе, включая справочную.

При создании учебно-методического пособия учитывались базовые и типовые программы по дисциплинам, изучаемым студентами специальности 1-43 01 06 «Энергосберегающие технологии и энергетический менеджмент» специализации 1-43 01 06 02 «Энергоэффективные технологии в химической промышленности».

ВВЕДЕНИЕ

Для повышения эффективности развития экономики немало-важное значение имеют рациональное использование и экономия сырьевых и топливно-энергетических ресурсов. Научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы в области химической технологии развиваются в двух основных направлениях: разработки по совершенствованию действующих технологических процессов, направленные на снижение удельных расходов сырья, материалов, энергозатрат, а также повышение качества и экологичности выпускаемых продуктов и технологических процессов; разработки конкурентоспособных на мировом рынке принципиально новых видов химической и нефтехимической продукции, а также способов их получения.

Активно ведутся работы по комплексному использованию природных сырьевых ресурсов, сокращению их потребления заменой химическими материалами (полимерами, синтетическими волокнами и т. д.), а также разработка новых прогрессивных технологических процессов: электрохимических, плазмохимических, мембранных, фотохимических, каталитических с применением макроциклических соединений, биохимических, радиационных, с использованием лазерных излучений, ударных волн, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и др.

Скорость химических превращений и физико-химических процессов определяется термодинамическими и кинетическими факторами, характеристиками процессов тепло- и массообмена. Конечный результат и скорость протекания любого физико-химического процесса определяются температурой и давлением в рассматриваемой системе, а также скоростью движения отдельных частиц системы относительно друг друга. Изменяя эти параметры, можно управлять физико-химическими процессами и тем самым оказывать решающее влияние на технологические процессы получения и обработки материалов и веществ, на процессы жизнедеятельности микро- и макроорганизмов, рабочие режимы функционирования технических устройств.

Новые технические средства (такие как лазер, плазма, электромагнитные поля, потоки частиц высоких энергий) существенно расширяют возможности активного воздействия на физико-

химические процессы. Могут быть достигнуты значительно более высокие значения температуры и давления, а также скорости их изменения, скорости конвективных потоков в жидкости и движения структурных несовершенств в твердых телах по сравнению с теми, которые реализуются в естественных процессах развития природы и технологических процессах сегодняшнего дня.

Во многих отраслях экономики внедряются эффективное генерирующее и энергоиспользующее оборудование, технологические процессы, установки и машины, обеспечивающие высокий технический уровень производства при минимальных затратах сырьевых и энергетических ресурсов. Увеличивается доля комбинированной выработки электрической и тепловой энергии на теплофикационных электростанциях, создаются и осваиваются магнитогидродинамические установки на газообразном топливе.

Дальнейшее развитие получает централизованное теплоснабжение в результате строительства атомных теплоэлектростанций, атомных станций теплоснабжения и крупных котельных. Особое внимание уделяется сейчас повышению безопасности и экологической совместимости атомных реакторов. Экономии энергии можно добиться, повышая качество тепловой изоляции оборудования и трубопроводов. Внедряются мощные энерготехнологические агрегаты и установки в химической промышленности. Перспективным является ускорение внедрения вторичных процессов переработки нефти с целью увеличения выхода светлых нефтепродуктов. К значительному снижению удельных расходов сырья, топлива, теплоты и электрической энергии приводят модернизация действующего оборудования, машин и механизмов, оптимизация режимов работы энергетических и технологических установок.

В химической промышленности и других отраслях экономики широко используют современные средства автоматизации для учета, контроля и оптимизации расхода топлива, теплоты и электрической энергии в химико-технологических процессах, котельных установках, тепловых и электрических сетях. Большое внимание уделяется повышению селективности технологических процессов, обеспечивающей снижение расходных коэффициентов, уменьшение количества отходов и повышение производительности аппаратов и агрегатов. Значительная экономия сырья и энергии может быть достигнута при повышении уровня использования вторичных материальных и топливно-энергетических ресурсов, максимальном применении рекуперации теплоты в технологических агрегатах, а также при утили-

зации других видов низкопотенциальной теплоты с использованием тепловых насосов и абсорбционных холодильных машин. Для решения этой задачи необходимо: создание и усовершенствование конструкций реакторов для экзотермических процессов в комбинации с малогабаритными теплообменными устройствами, обеспечивающими достаточно полное использование теплоты химических реакций, с одновременным приближением температурного режима процесса к оптимальному; создание и усовершенствование конструкций малогабаритных реакторов для эндотермических процессов с максимальным использованием подводимой извне энергии и с заменой дефицитных видов топлива (нефти и газа); создание экономически эффективных установок, обеспечивающих использование низкопотенциальной теплоты технологических потоков химических производств.

Одним из важнейших направлений рационального использования энергии различных видов является создание комбинированных энерготехнологических установок, в том числе с использованием теплоты ядерных реакторов. Примером такого комбинирования может служить использование теплоты гелия, циркулирующего через ядерные реакторы, для проведения эндотермического процесса производства синтез-газов и др.

Один из важнейших путей повышения эффективности использования сырьевых ресурсов – расширение сырьевой базы и комплексное использование сырья. Так, например, на этиленовых установках сейчас получают этилен, пропилен, фракцию C_4 и пироконденсат, а при комплексной переработке могут дополнительно образовываться бутadiен, бензол, бутилены, цикlopentadiен, изопрен, нафталин. Большое развитие будут иметь мембранные методы, обладающие высокой экономичностью и малой энергоемкостью. В отличие от процессов ректификации, экстракции, выпаривания и сушки разделение смесей мембранными методами (ультрафильтрация, обратный осмос, электродиализ) проводится без фазовых превращений и обычно при температуре окружающей среды. Использование этих методов позволит решить ряд народнохозяйственных проблем со значительным экономическим эффектом, создать ресурсо- и энергосберегающие технологические процессы и улучшить защиту окружающей среды.

Весьма перспективным является широкое использование нетрадиционных возобновляемых источников энергии, в том числе солнечной, глубинной теплоты Земли, ветровой и приливной энергии, а также биомасс.

1. СЫРЬЕВЫЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Химическая промышленность перерабатывает огромные массы сырья, расходует большие количества воды, топлива и энергии. Во многих химических производствах расходные коэффициенты сырья достигают 3–4 т на 1 т продукта, а в некоторых случаях превышают 6 т. Химическая промышленность и ее смежные отрасли, основанные на химических процессах (нефтепереработка, нефтехимия, металлургия, целлюлозно-бумажная промышленность), являются крупнейшими потребителями энергии. С каждым годом возрастают потребности почти всех отраслей экономики в продукции химической промышленности, что обуславливает необходимость ускоренного развития минерально-сырьевой и топливно-энергетической базы, расширения ассортимента, снижения стоимости и повышения качества исходного сырья. Химическая промышленность и нефтеперерабатывающие производства потребляют около 20% от энергопотребления всей промышленности. По расходу тепловой энергии химическая промышленность занимает второе место среди других отраслей народного хозяйства, а по расходу электроэнергии – третье.

В химико-технологических процессах энергия затрачивается на проведение химических реакций, на вспомогательные операции: транспортировку материалов, дробление, фильтрацию, сжатие газов и т. п. Капитальные затраты на энергетическую базу при строительстве химических предприятий составляют от 10 до 53%. Показателем энергоемкости того или иного химического производства является расход энергии на единицу получаемой продукции.

Расход энергии обычно в промышленной практике определяется количеством киловатт-часов, килоджоулей или же количеством топлива (тонн, килограммов, кубических метров), затраченных на производство весовой или объемной единицы того или иного продукта: например, кВт · ч/т, т/т, кг/м³ и т. п. Расход энергии на получение различных химических продуктов не одинаков: имеются производства, отличающиеся высокой энергоемкостью, и производства с относительно небольшим потреблением энергии.

Эффективное использование сырья и энергии в технологических процессах – одна из важнейших проблем химической промыш-

ленности. К числу основных способов ресурсосбережения относятся: наилучшее использование движущей силы химико-технологических процессов, рациональное использование топливно-энергетических ресурсов, наилучшее структурно-функциональное использование аппаратов и машин, способ замкнутого водоснабжения, обеспечение и повышение надежности химических производств, рациональная компоновка оборудования химических производств.

1.1. Сырьевая база химической промышленности

С точки зрения использования сырья характерными особенностями химического производства являются:

- многовариантность сырьевой базы, включающей в себя сырьевые ресурсы, добываемые из недр (природный газ, нефть, уголь), сельскохозяйственную продукцию, воздух и воду, а также продукты переработки природного сырья в химических производствах и в смежных отраслях (например, отходящие газы нефтепереработки);

- широкие возможности комплексного использования одних и тех же видов сырья для получения различных химических продуктов;

- многообразие методов химической переработки, позволяющих получать из одного и того же сырья разнообразные химические продукты. Например, из бензола могут быть получены каучук, полистирол, капролактамы, ядохимикаты и другие продукты. В то же время один и тот же продукт может быть получен из различного сырья. Так, для производства ацетилена используют природный газ, газы нефтепереработки, попутные газы нефтедобычи, карбид кальция; для производства капролактама – бензол, фенол, анилин или толуол.

Большинство химических продуктов может быть получено несколькими путями. Химическая промышленность использует в качестве сырья продукты горнорудной, нефтяной, газовой, лесной и целлюлозно-бумажной промышленности, черной и цветной металлургии.

Химическая промышленность потребляет также некоторое количество сельскохозяйственного сырья, однако объем его потребления постоянно снижается.

Успехи химии и химической технологии позволяют все большее число видов пищевого сырья заменять частично или полностью непищевыми (или синтетическими) материалами. Например, этиловый спирт, используемый в громадных количествах в производстве каучука, волокон, пластмасс, взрывчатых и других веществ, в основном

получали из пищевого сырья (картофеля, зерна, сахарной свеклы). В настоящее время его производят гидролизом древесины и гидратацией этилена. В производстве синтетического каучука этиловый спирт успешно заменяется бутан-бутиленовой фракцией газов нефтепереработки. В производстве этилового спирта 1 т древесины заменяет 1,6 т картофеля или 0,6 т зерна. Себестоимость синтетического спирта из нефтяных газов в 3 раза ниже, чем из растительного сырья. Растительное и животное сырье почти вытеснено синтетическим в производстве красителей, лаков, лекарственных средств, душистых веществ, пластических масс, каучуков и ряда других материалов.

Развитие сырьевой базы химической промышленности происходит в направлении более полного, по возможности комплексного использования сырья, вовлечения в переработку сырья с низким процентным содержанием основного вещества, утилизации отходов внутри самой химической промышленности и других отраслей, а также вовлечения в химическую переработку все большей массы разнообразного природного сырья, каким являются нефть, газы, уголь, сланцы, древеснорастительное сырье, а также сырьевые ресурсы Мирового океана.

В ближайшем будущем основным сырьем для синтеза большой группы продуктов станут оксид углерода и метанол. Метанол уже широко используется для промышленного производства уксусной и муравьиной кислот, формальдегида и термореактивных пластмасс на его основе, простых и сложных эфиров, хлорметанов и метиламинов. Он находит также практическое применение для получения традиционных продуктов нефтехимии.

Актуальной задачей является расширение сырьевой базы, вовлечение в переработку таких дешевых и доступных видов сырья, как метан, отходы нефтехимических производств, нефтепромысловые и нефтезаводские газы.

Варьирование сырьевых ресурсов позволяет выбирать надежную сырьевую базу для развития химической промышленности в зависимости от наличия месторождений полезных ископаемых и технико-экономических показателей их использования.

1.2. Основные понятия и классификация сырья

В производстве химических продуктов различают исходные вещества (сырье), промежуточные продукты (полупродукты) и готовые продукты.

Полупродукты химической переработки исходного сырья, в свою очередь, служат сырьем для получения других веществ. В практике, однако, полупродукт может быть готовым продуктом для предприятия, изготавливающего его, и сырьем для предприятия, потребляющего этот полупродукт. В химико-технологических процессах в основном используется лишь 60 элементов периодической системы, их участие в производстве может исчисляться как несколькими килограммами, так и десятками миллионов тонн.

Крупнотоннажные химические производства основываются на ограниченном числе видов сырья, но используемых в больших количествах (природный газ, нефть и уголь, вода, воздух).

Природный газ служит сырьем для получения продуктов тяжелого органического синтеза, пластических масс, синтетических каучуков, химических волокон, фармацевтических препаратов и др.

Нефть является ценнейшим сырьем для получения различных горюче-смазочных материалов, синтетических волокон, каучуков, пластических масс, моющих средств и многих других продуктов.

Сырье химической промышленности классифицируют по различным признакам: по происхождению – минеральное, растительное, животное; по запасам – невозобновляемое (руды, минералы, горючие ископаемые) и возобновляемое (вода, воздух, растительное и животное сырье); по химическому составу – неорганическое (руды, минералы) и органическое (нефть, уголь, природный газ); по агрегатному состоянию – твердое (руды, минералы, уголь, сланцы, торф), жидкое (вода, рассолы, нефть) и газообразное (воздух, природный газ). Кроме того, сырье можно подразделить на первичное (минеральное, растительное и животное, горючие ископаемые, вода и воздух) и вторичное (промышленные и потребительские отходы), а также на природное и искусственное (кокс, химические волокна, синтетический каучук, синтетические красители, смолы и т. п.).

В свою очередь, минеральное сырье включает в себя рудное (металлическое), нерудное и горючее (органическое) сырье. Рудное сырье – это железные, медные, хромовые, титановые и другие руды, содержащие в основном оксиды и сульфиды металлов. Руды, в состав которых входят соединения разных металлов, называют полиметаллическими. Нерудное сырье – поваренная соль, фосфориты, апатиты, гипс, известняк, песок, глина, асбест, слюда, сера и др. Горючие ископаемые – торф, бурые и каменные угли, сланцы и природный газ. Они состоят из органических соединений и используются в качестве сырья и энергоресурсов.

Растительное (подсолнечник, картофель, сахарная свекла, древесина, хлопок, лен, конопля, каучуконосы, стержни початков кукурузы, подсолнечная, рисовая, хлопковая лузга и т. п.) и животное сырье (шерсть, натуральный шелк, пушнина, кожа, масла, жиры, молоко и т. п.) перерабатывают в продукты питания (пищевое сырье) или в продукты бытового и промышленного назначения (техническое). Так, твердые и жидкие растительные масла используют в производстве мыла, лакокрасочных материалов, вспомогательных веществ для отделки изделий легкой промышленности, а крахмалопродукты потребляются в текстильной промышленности. Стержни початков кукурузы, подсолнечная, рисовая и хлопковая лузга широко используются в микробиологической промышленности в качестве сырья для производства кормового белка, фурфурола и ксилита.

Сырье, применяемое в химико-технологических процессах, должно удовлетворять ряду требований; в частности, обеспечить:

- минимальное число стадий переработки в конечный продукт;
- минимальные энергетические и материальные затраты на подготовку сырья к химическому превращению и в целом на осуществление процесса;
- минимальное рассеяние исходной энергии, т. е. характеризоваться максимумом эксергии;
- возможно более низкие температуры, давления, расход энергии на изменение агрегатного состояния реагирующих веществ;
- максимальную концентрацию целевого продукта в реакционной смеси.

1.3. Вторичные материальные ресурсы

Существенным источником химического сырья являются вторичные материальные ресурсы (ВМР). К ним относятся отходы производства, отходы потребления и побочные продукты.

Отходами производства называют остатки сырья, материалов и полупродуктов, образующиеся в процессе производства продукции, которые частично или полностью утратили свои качества и не соответствуют стандартам (техническим условиям). В зависимости от свойств и состава выделяют три основные группы отходов предприятий химической и нефтеперерабатывающей промышленности:

- 1) близкие к исходному сырью;
- 2) близкие к целевым продуктам;
- 3) близкие к сырью других производств или отраслей.

К первой группе относятся отходы, из которых можно извлечь непрореагировавшее сырье или промежуточные продукты и вернуть их обратно в цикл, зачастую после регенерации. Ко второй группе принадлежат отходы, которые определенными операциями могут быть доведены до товарных кондиций. Третья группа включает в себя отходы, пригодные для переработки в других отраслях. Особую группу составляют безвредные или обезвреженные в результате тех или иных процессов отходы, направляемые непосредственно в окружающую среду, их можно выбрасывать в атмосферу, закапывать в землю или затоплять в морях и океанах.

Отходами потребления называют различные бывшие в употреблении изделия и вещества, восстановление которых экономически нецелесообразно, например полностью изношенные, бывшие из строя машины, изделия производственного назначения из стекла, резины и пластмасс, отработанные реактивы, катализаторы и т. п. (отходы промышленного потребления) или пришедшие в негодность изделия домашнего обихода и личного потребления (отходы бытового потребления).

Побочные продукты образуются в процессе переработки сырья наряду с основными продуктами производства, но не являются целью производственного процесса. Однако побочные продукты, как правило, могут быть использованы в качестве готовой продукции. Они в большинстве случаев бывают товарными, на них имеются государственные или отраслевые стандарты и технические условия. Те побочные продукты, которые получаются при добыче или обогащении основного сырья, принято называть попутными продуктами (например, попутный газ). Побочные и попутные продукты данного процесса, как правило, являются целевыми продуктами для другого производства.

Вторичные материальные ресурсы полностью или частично заменяют первичное сырье и материалы в производстве необходимой народному хозяйству продукции. Химическая промышленность, таким образом, выступает не только как потребитель природных ресурсов, но и как отрасль, сберегающая природное сырье.

На нефтехимических предприятиях вторичными ресурсами являются различные углеводородные компоненты, отработанные катализаторы и реагенты. В результате их использования эконо-

мия сырья и материалов составляет до 25% общего потребления. В промышленно развитых странах повторное использование стали составляет 70%, меди – 55%, алюминия – 45%, олова – 45%, цинка – 21%.

Капитальные вложения при переработке вторичного сырья примерно в 4 раза меньше, чем при переработке первичного.

1.4. Потребление энергии в химических производствах

Химические процессы происходят с поглощением теплоты (эндотермические) и с выделением теплоты (экзотермические); производства, основанные на эндотермических процессах, потребляют значительное количество энергии на непосредственное осуществление химических реакций. В химических производствах энергия расходуется также на проведение вспомогательных операций, таких как подготовка сырья, транспортировка сырья, реагентов, продукции, физические операции дробления, фильтрации, смешения и др. Расход энергии оценивается количеством электроэнергии ($\text{кВт} \cdot \text{ч}$) или условного топлива, израсходованного на производство единицы конечного продукта (кг или т).

Тепловая энергия, выделяющаяся в экзотермических процессах, служит дополнительным источником энергии, за счет которой частично или полностью обеспечивается энергоснабжение химико-технологической системы (ХТС), т. е. осуществляется подогрев исходных реагентов до температуры реакции и вырабатывается пар для проведения вспомогательных операций.

Чтобы снизить расход энергии в эндотермических процессах, требуется рациональный подбор источника энергии и приемов подвода теплоты в реактор; наиболее эффективно сочетание в одной ХТС реакторов, в которых ведутся процессы, потребляющие и выделяющие тепловую энергию. Наука, исследующая оптимальное сочетание процессов химической технологии и энергетики, обеспечивающих минимальный расход энергии, называется энерготехнологией, а химико-технологические системы, рационально использующие все возможности снижения расхода энергии, – энерготехнологическими.

В химической технологии используются почти все виды энергии: электрическая, тепловая, ядерная, химическая, световая и др. Наиболее широко используются электро- и тепловая энергия.

Электрическая энергия расходуется непосредственно на осуществление электрохимических (электролиз растворов и расплавов) и электротермических процессов (нагревание, плавление, возгонка, синтез при высоких температурах), а также в электромагнитных операциях (обогащение руд) и процессах, связанных с электростатическими явлениями (осаждение пыли и тумана в электрофильтрах). Большие количества электроэнергии расходуются на вспомогательные физические операции, требующие механической энергии; особенно велик расход электроэнергии на обеспечение работы электродвигателей. Электроэнергия расходуется на освещение предприятий. Предприятия снабжаются электроэнергией в основном от тепловых электростанций (ТЭС), работающих за счет сжигания топлива – угля, мазута, природного газа. Источниками электроэнергии для промышленности и быта служат также гидроэлектростанции (ГЭС) и атомные электростанции (АЭС).

Тепловая энергия рассматривается как энергия высокого, среднего и низкого потенциала. Тепловую энергию высокого потенциала получают сжиганием различных видов топлива (в первую очередь природного газа) непосредственно в печах и других технологических аппаратах с целью обжига и расплавления сырья или полупродуктов и для осуществления эндотермических реакций и физико-химических процессов (переработка топлива). Тепловую энергию среднего и низкого потенциалов широко применяют для реализации химических, физико-химических процессов, а также для механических операций – сушка, выпарка, дистилляция, дробление, перемешивание, центрифугирование, транспортировка материалов и потоков. Низкопотенциальная энергия используется для обогрева и вентиляции помещений. Носителями тепловой энергии низкого и среднего потенциалов служат горячая вода и водяной пар низкого (до 0,6 МПа), среднего (0,6–4,0 МПа) и высокого (более 4 МПа) давления, полученные от ТЭС, АЭС или от заводских установок, в том числе использующих теплоту экзотермических реакций.

Ядерная энергия непосредственно используется при проведении радиационно-химических процессов, протекающих при действии электромагнитных излучений (рентгеновское излучение, γ -излучение) и заряженных частиц высокой энергии (ускоренные электроны, β - и α -частицы, нейтроны). Радиационно-химическим путем осуществляются некоторые реакции полимеризации, отверждения или упрочнения изделий из полимеров (например, вул-

канизация каучука), некоторые процессы органического синтеза – галогенирование, сульфирование, окисление и др. Большое будущее имеет комбинирование предприятий атомной энергетики с химико-технологическими системами с целью использования отбросной теплоты, вырабатываемой газоохлаждаемым ядерным реактором для реализации энергоемких химических производств. В настоящее время ядерная энергия используется главным образом для выработки электроэнергии.

Химическая энергия преобразуется в электрическую в гальванических элементах и аккумуляторах.

Световая энергия (ультрафиолетовое, инфракрасное, лазерное излучение) применяется для ускорения реакций в промышленности органического синтеза – галогенирования углеводородов, синтеза высокомолекулярных соединений, сульфохлорирования парафинов, изомеризации и др. Эти фотокаталитические процессы происходят в результате суммарного воздействия световой энергии и катализаторов, поглощающих фотоны. Фотоэлектрические устройства, в которых световая энергия преобразуется в электрическую, применяют для автоматического контроля и управления химико-технологическими процессами.

1.5. Энергетические ресурсы химической промышленности

Топливо-энергетические ресурсы подразделяют на топливные и нетопливные, возобновляемые и невозобновляемые, первичные и вторичные. Топливные ресурсы – это горючие ископаемые: уголь, нефть, торф, сланцы и природный газ. Нетопливные – атомная и термоядерная энергия, солнечная энергия, гидроэнергия (энергия рек), тепловая энергия земных недр (геотермальная), энергия океанских приливов и отливов, ветровая энергия. К возобновляемым источникам энергии относятся все нетопливные источники (за исключением атомной), а также биомасса (древесина и другое растительное сырье). Невозобновляемыми называются те энергоресурсы, запасы которых по мере их добычи из земной коры необратимо уменьшаются; к ним относятся все горючие ископаемые и «топливо» атомной энергии – уран. Все перечисленные выше источники энергии называют первичными.

Вторичные энергетические ресурсы (ВЭР) – это энергия, которая может быть получена при использовании энергетического

потенциала конечных, побочных и промежуточных продуктов, образующихся в химико-технологической системе. ВЭР могут быть частично или полностью использованы для энергоснабжения всего производства в целом.

Энергетика химической промышленности и ее смежных отраслей базируется в основном на топливных невозобновляемых ресурсах.

Топливом называют природные или искусственные горючие органические вещества, являющиеся источником тепловой энергии и сырьем химической промышленности.

Топливо разделяют по агрегатному состоянию – на твердое, жидкое и газообразное, а по происхождению – на естественное и искусственное. Естественное топливо: твердое – бурые и каменные угли, дрова и горючие сланцы; жидкое – нефть; газообразное – природный газ и попутные газы добычи нефти. Искусственное топливо – продукты переработки естественных: твердое – кокс, полукокс, торфяные и угольные брикеты, древесный уголь; жидкое – бензин, керосин и другие жидкие продукты переработки нефти; газообразное – генераторный газ, коксовый газ, газ полукоксования, углеводородные продукты нефтепереработки, водород. Различают энергетическое и технологическое топливо. Энергетическое сжигают на ТЭС и в котельных для выработки электрической и тепловой энергии. Технологическое топливо непосредственно используется в промышленных установках и в печах для проведения технологических процессов и операций, например для коксования и газификации твердого топлива, в процессах сушки, выпарки, термообработки и др.

Основные технологические характеристики топлива – его теплота сгорания (теплотворная способность) и энергоемкость. Теплотворная способность – это количество теплоты, выделяющейся при полном сгорании единицы массы твердого или жидкого топлива (МДж/кг) или единицы объема газообразного топлива (МДж/м³) и при охлаждении продуктов сгорания до нормальной температуры.

Энергоемкость – количество потенциальной тепловой энергии, заключенное в единице объема топлива, измеряется как объем топлива (м³), отвечающий 1 т условного топлива, теплота сгорания которого составляет 29,33 МДж/кг.

Твердое и жидкое топливо содержит горючую органическую массу и негорючие вещества – балласт. Органическая масса топ-

лива состоит в основном из углерода, кислорода и водорода; кроме того, в органической массе топлива могут содержаться азот и сера. Негорючая, балластная часть топлива состоит из влаги и минеральных веществ. Минеральную часть топлива составляют карбонаты, силикаты, сульфаты металлов – кальция, железа, магния, алюминия, натрия и др. Минеральные вещества при сжигании твердого топлива и нефтей переходят в оксиды и образуют твердый остаток – золу. Сера является вредной примесью в топливе; при его сжигании сера образует диоксид, отравляющий атмосферу.

Естественное газообразное топливо – природный и нефтяной газы – наиболее ценно, оно содержит в горючей массе только углерод и водород, обладает максимальной теплотворной способностью и при полном сгорании выделяет в атмосферу только H_2O и CO_2 .

Тепловые процессы расходуют теплоту различных температурных потенциалов. По видам используемой тепловой энергии они подразделяются на высоко-, средне- и низкотемпературные и криогенные процессы.

Высокотемпературные процессы (при температуре выше $500^{\circ}C$) используют главным образом для изменения физико-химических свойств сырья или полуфабрикатов их обжигом, а также для интенсификации химических реакций. Эту энергию получают при сжигании различных видов топлива (угля и продуктов его переработки: кокса, доменного и коксового газа, жидкого топлива и природного газа) непосредственно в технологических устройствах.

Среднетемпературные ($150\text{--}500^{\circ}C$) и низкотемпературные ($100\text{--}150^{\circ}C$) процессы используют тогда, когда необходимы физико-химические изменения свойств обрабатываемых материалов, для осуществления которых требуются повышенные температуры и давления. Это термический пиролиз и крекинг, выпарка, дистилляция, конверсия, сушка и обогрев в химической, нефтеперерабатывающей промышленности и ряде других отраслей; очистка и сортировка обрабатываемых материалов (промывка материалов). Низкопотенциальную энергию используют также для создания комфортных условий труда и быта в помещениях производственного и непроизводственного назначения, бытового и коммунального горячего водоснабжения, отопления, вентиляции, кондиционирования воздуха.

Основными энергоносителями, обеспечивающими тепловой энергией средне- и низкотемпературные процессы, являются пар и горячая вода. Их доля в составе энергоносителей достигает 80–85%

потребления тепловой энергии среднего и низкого потенциалов. Более 80% потребляемой химической промышленностью тепловой энергии расходуется на технологические нужды.

Криогенные процессы протекают при температуре ниже -150°C (сжижение и отверждение газов), их используют для осуществления процессов криохимической технологии (процессы криокристаллизации, криоэкстрагирования, криоизмельчения и криозакалки), а также для комбинирования влияния низких температур с другими физическими воздействиями.

Электрическая энергия применяется для проведения электрохимических (электролиз растворов и расплавов) и электротермических (нагревание, плавление, возгонка, синтезы при высоких температурах и др.) процессов. В химической промышленности есть также процессы, связанные с электромагнитными (в дуговых и индукционных печах, отделение магнитопроницаемых веществ от непроницаемых и т. п.) и электростатическими явлениями (электроосаждение пылей и туманов, электрокрекинг и др.). Электронно-ионные и фотоэлектрические явления применяют для контроля процессов, телеуправления ими, сигнализации.

Автоматизация химико-технологических процессов требует широкого применения электроники. Электрическая энергия используется также для освещения и получения механической энергии.

Механическая энергия необходима главным образом для физических операций: дробления, измельчения, смешения, центрифугирования, работы насосов, компрессоров и вентиляторов, а также для различных вспомогательных операций (транспортировка грузов и т. п.).

Из массовых видов продукции химической промышленности наиболее энергоемкими являются пластмассы и синтетические смолы, метанол, искусственные волокна, синтетический каучук. На производство их расходуется до 55% электро- и теплоэнергии и 95% топлива.

На расход энергоресурсов оказывают влияние правильный выбор сырья и методов его подготовки.

На новейших энерготехнологических установках, использующих в качестве исходного сырья природный газ, конвертируемый с водяным паром, удельный расход энергии может быть доведен до $60 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$. Тщательно подготовленное сырье (по химическому и агрегатному составу, содержанию примесей), как правило, обеспечивает снижение энергозатрат на процесс в целом.

В химической промышленности проводится последовательная работа по расширению масштабов применения прогрессивных технологических процессов, поиску новейших технических решений, позволяющих экономить топливно-энергетические ресурсы.

1.5.1. Классификация топливно-энергетических ресурсов.

Основными видами энергетических ресурсов в современных условиях являются горючие ископаемые (уголь, нефть, природный газ, торф, сланцы) и продукты их переработки; энергия воды (гидроэнергия); биомасса (древесина и другое растительное сырье); атомная энергия. Частично используется энергия ветра, а также морских приливов и отливов.

Энергетические ресурсы разделяют на топливные (уголь, нефть, природный газ, сланцы, битуминозные пески, торф, биомасса) и нетопливные (гидроэнергия, энергия ветра, лучистая энергия Солнца, глубинная теплота Земли и др.), возобновляемые и невозобновляемые, первичные и вторичные.

Все возобновляемые энергетические ресурсы являются производными от энергии Солнца, но в целях удобства классифицированы по следующим категориям: солнечная энергия (прямая радиация); гидроэнергетические ресурсы (испарительно-конденсационный цикл); энергия ветра и волн; биомасса (растительного и животного происхождения). К практически неисчерпаемым относятся геотермальные и термоядерные энергетические ресурсы. В геотермальные ресурсы включена глубинная теплота Земли, которая может быть использована для теплоснабжения и выработки электроэнергии. Термоядерные ресурсы (реакции синтеза) измеряются тепловым эквивалентом преобразования дейтерия, содержащегося в морской воде, и лития, находящегося в земной коре.

К невозобновляемым энергетическим ресурсам относятся те, запасы которых по мере их добычи необратимо уменьшаются. К ним относятся уголь, сланцы, нефть, битуминозные пески и природный газ. Все названные выше виды энергоресурсов относятся к первичным.

Нефть, газ и уголь являются главными видами невозобновляемых первичных энергетических ресурсов литосферы. В совокупности с энергией АЭС и ГЭС они составляют весь комплекс энергетических ресурсов.

В составе природных газов содержатся этан, пропан, бутан, сероводород, гелий, переработка которых дает ценное сырье для различных отраслей промышленности.

Основными потребителями природного газа как химического сырья являются предприятия по производству метанола.

Вторичными энергетическими ресурсами (ВЭР) называется энергетический потенциал продукции, отходов, побочных и промежуточных продуктов, образующихся в технологических агрегатах, который не используется в самом агрегате, но может быть частично или полностью применен для энергоснабжения других агрегатов. Так, вторичными энергоресурсами являются жидкие углеводороды, танковые и продувочные газы, физическая теплота дымовых газов трубчатых печей и огневых подогревателей природного газа, физическая теплота конвертированных газов и физическая теплота синтез-газа.

Жидкие углеводороды содержат в своем составе пентан и более тяжелые углеводороды. Этот вид горючих ВЭР образуется при сепарации природного газа перед его поступлением на конверсию и обычно выдается в сеть предприятия для сжигания.

Сконденсировавшийся аммиак содержит в себе растворенные газы, которые выделяются из него при дросселировании. Они выводятся из сборника жидкого аммиака и называются танковыми. Основными составляющими этих газов являются водород, метан, азот и аммиак, который обычно улавливается в специальных устройствах. Танковые газы после выделения аммиака используют вместе с продувочными газами в качестве котельно-печного топлива. Продувочные газы представляют собой часть циркуляционного газа, «выдуваемого» из системы для поддержания в агрегате содержания инертных примесей на определенном уровне.

Дымовые газы образуются в трубчатых печах конверсии природного газа и в огневых подогревателях природного газа, поступающего на сероочистку перед конверсией. Теплота дымовых газов может быть использована для подогрева природного газа, парогазовой смеси и воздуха, поступающего на конверсию, и для подогрева водяного пара, вырабатываемого в котле-утилизаторе, который служит для охлаждения конвертированного газа.

Физическая теплота конвертированного газа применяется для выработки пара в котле-утилизаторе. С этой же целью используется и физическая теплота синтез-газа, которая, кроме того, служит и для подогрева холодной азотоводородной смеси, поступающей в колонну синтеза.

Рациональное использование вторичных энергетических ресурсов является одним из крупнейших резервов экономии топлива

в промышленности, способствующим снижению топливо- и энергоемкости промышленной продукции.

Наибольшими тепловыми вторичными ресурсами располагают предприятия химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, газовой промышленности и некоторых других отраслей экономики.

Вторичные энергетические ресурсы могут использоваться непосредственно без изменения вида энергоносителя для удовлетворения потребности в топливе или теплоте либо с изменением энергоносителя выработкой теплоты, электроэнергии, холода или механической работы в утилизационных установках.

Топливо называют энергетическим, если его используют для получения электрической и тепловой энергии на электростанциях, в районных и промышленных котельных. Топливо, непосредственно используемое в различных агрегатах и установках, в том числе в промышленных печах и для коксования, называют технологическим.

В зависимости от агрегатного состояния топливо подразделяют на твердое, жидкое и газообразное. К твердому топливу относятся бурые и каменные угли, антрациты, торф, сланцы и дрова, а также продукты их переработки: кокс, полукокс, брикеты торфяные и угольные, термоантрацит, древесный уголь; к жидкому – нефть, газовый конденсат и продукты их переработки: бензин, керосин, дизельное топливо, мазут, смолы и т. п.; к газообразному – природный, нефтепромысловый (попутный) и шахтный газы, а также сжиженный нефтезаводской, коксовый, полукоксый, генераторный, водяной, доменный и ваграночный газы, водород и газы процессов брожения.

1.5.2. Технологические характеристики топлива. Сжигание топлива обеспечивает энергией тепловые электростанции, промышленные предприятия, транспорт, быт. Различные виды природного и искусственного топлива используются в качестве ценного сырья химической, нефтехимической и других смежных отраслей экономики.

Современная химическая промышленность начиналась с использования углерода угля, а также жидких и газовых продуктов коксования угля. Во второй половине XX века уголь широко заменялся продуктами нефте- и газопереработки. В настоящее время более 80% всех органических продуктов вырабатывается из нефтяного и газового сырья.

Основными технологическими характеристиками топлива являются теплота сгорания и жаропроизводительность. Важное значение при использовании топлива имеет его состав.

Теплота сгорания (теплотворность) – это теплота реакции горения топлива, т. е. количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании 1 кг твердого или жидкого топлива (кДж/кг) или 1 м³ газообразного топлива (кДж/м³) и при охлаждении продуктов горения до начальной температуры процесса. Различают низшую (Q_H) и высшую (Q_B) теплоту сгорания топлива. Низшей теплотой сгорания называется количество теплоты, выделяющееся при сгорании 1 кг водорода с образованием водяного пара; высшей теплотой – количество теплоты, выделяющееся при сгорании 1 кг водорода с образованием воды. В практических расчетах обычно пользуются величиной Q_H .

Жаропроизводительность – максимальная температура горения, развиваемая при полном сгорании топлива без избытка воздуха в условиях, когда вся выделяющаяся при сгорании теплота полностью расходуется на нагрев образующихся продуктов сгорания. При подсчете жаропроизводительности температуру исходных топлива и воздуха принимают равной нулю. Жаропроизводительность топлива T_{\max} прямо пропорциональна его теплоте сгорания и обратно пропорциональна расходу теплоты на нагрев продуктов сгорания до температуры T_{\max} .

Жаропроизводительность положена в основу энергетической классификации топлива. В зависимости от жаропроизводительности топливо подразделяют на две группы: высокой ($T_{\max} > 2000^\circ\text{C}$) и пониженной ($T_{\max} < 2000^\circ\text{C}$) жаропроизводительности. К первой группе относятся природный, нефтезаводской, нефтепромысловый, сжиженный, коксовый, водяной, полуводяной газы, каменный уголь, кокс, антрацит, полукокс и древесный уголь; ко второй группе – дрова, торф, бурые угли, сланцы, доменный воздушный, смешанный генераторный газы и газ подземной газификации углей.

Твердое и жидкое топливо состоит из горючей массы и балласта. Основными балластирующими компонентами являются влага, азот и неорганические соединения – силикаты, фосфаты, сульфиды, сульфаты металлов – кальция, железа, алюминия, калия, натрия и др. Состав горючей массы топлива и содержание в нем балласта обуславливают теплотехнические и технологические характеристики топлива.

В состав твердых и жидких топлив входят углерод, водород, сера, кислород, азот, зола (А) и влага (W). Состав газообразного топлива характеризуется наличием индивидуальных газов.

Сера, входящая в топливо, снижает его ценность и является источником загрязнения воздушного бассейна. В твердом топливе сера содержится в виде сульфидов, сульфатов и органических соединений. При горении топлива сульфиды и сераорганические соединения окисляются с образованием диоксида серы, а сульфатная часть переходит в золу. В жидком топливе сера содержится преимущественно в виде органических соединений, а в газообразном – в виде сероводорода, частично углесероводорода и других соединений.

Наиболее ценные углеводородные топлива – природный газ и легкое жидкое топливо (бензин и т. п.) – содержат в своей горючей массе только два элемента (углерод и водород) и обладают наибольшей теплотворной способностью.

1.5.3. Использование вторичных энергетических ресурсов.

По виду энергии вторичные энергетические ресурсы (ВЭР) разделяют на три группы:

- горючие (топливные) ВЭР – химическая энергия отходов технологических процессов химической и термохимической переработки углеродистого сырья, побочных горючих газов плавильных печей, не используемых для дальнейшей технологической переработки древесных отходов лесозаготовок и деревообработки в лесной и деревообрабатывающей промышленности, коры и древесных отходов в целлюлозно-бумажной промышленности и т. д.;

- тепловые ВЭР – физическая теплота отходящих газов технологических агрегатов, основной, побочной, промежуточной продукции и отходов основного производства, рабочих тел систем принудительного охлаждения технологических агрегатов и установок, горячей воды и пара, отработанных в технологических и силовых установках. В химической промышленности ВЭР преимущественно основаны на теплоте экзотермических реакций;

- ВЭР избыточного давления – потенциальная энергия газов и жидкостей, выходящих из технологических агрегатов с избыточным давлением.

В зависимости от видов и параметров рабочих тел различают четыре основных направления использования вторичных энергетических ресурсов: топливное (непосредственное использование горючих компонентов в качестве топлива), тепловое (использование теплоты, получаемой непосредственно в качестве вторичных энерге-

тических ресурсов или теплоты и холода, вырабатываемых за счет вторичных энергетических ресурсов в утилизационных установках, а также в абсорбционных холодильных установках); силовое (использование механической или электрической энергии, вырабатываемой в утилизационных установках (станциях) за счет вторичных энергетических ресурсов); комбинированное (использование теплоты, электрической или механической энергии, одновременно вырабатываемых за счет вторичных энергетических ресурсов).

Одной из важнейших задач совершенствования технологических процессов в любой отрасли экономики является по возможности полное выявление резервов вторичных энергетических ресурсов и экономически обоснованное их использование для целей производства и удовлетворения бытовых нужд. Направление преобразования вторичных энергетических ресурсов зависит от трех факторов: количества вторичной энергии, образующейся в единицу времени; степени непрерывности ее получения; температурного уровня.

Вторичные энергетические ресурсы могут быть использованы непосредственно как топливо, а также преобразованы в другие энергоносители утилизационными установками. Оборудованием для использования тепловых ВЭР, а также ВЭР избыточного давления являются котлы-утилизаторы, установки сухого тушения кокса, газовые утилизаторные бескомпрессорные турбины, абсорбционные холодильные машины.

1.5.4. Источники энергии и рациональное их использование. Химические предприятия потребляют большие количества энергии, поэтому энергетические затраты влияют на технико-экономические показатели процессов.

Критерием экономического использования энергии служит коэффициент использования энергии. Коэффициентом использования энергии η_o называется отношение количества энергии W_t , которое теоретически требуется затратить на получение весовой (или объемной) единицы продукта, к количеству практически затраченной энергии $W_{пр}$:

$$\eta_o = (W_t / W_{пр}) 100\%. \quad (1)$$

Во многих производствах эти коэффициенты очень низки, что свидетельствует о непроизводительном расходовании энергии. Ограниченность энергетических ресурсов, а в ряде случаев и высокая стоимость энергии, ставят задачу экономного и рационального ее использования. На химических предприятиях из всех видов по-

требуемой энергии первое место принадлежит тепловой энергии. Степень использования тепла в химико-технологическом процессе выражается тепловым коэффициентом полезного действия η_t , под которым понимается отношение количества тепла, использованного непосредственно на осуществление основных химических реакций Q_t , к общему количеству затраченного тепла $Q_{пр}$:

$$\eta_t = (Q_t / Q_{пр})100\%. \quad (2)$$

Тепловой к. п. д. представляет собой частный случай коэффициента использования энергии. Тепловой к. п. д., как правило, невелик. Чтобы увеличить тепловой к. п. д., необходимо использовать тепло продуктов реакции и уменьшить потери тепла в окружающую среду.

Энергосбережение в химической промышленности заключается в совершенствовании технологии с возможно более полным использованием первичных и утилизацией вторичных энергетических ресурсов. Использование вторичных энергетических ресурсов (ВЭР) – важная задача химической технологии. Химическая и нефтеперерабатывающая промышленность имеют большие ВЭР, так как в них превращается значительная доля первичных энергоресурсов. Наиболее широко распространена утилизация тепловых ВЭР – теплоты отходящих и технологических газов или продуктов химических реакций (а также холода, вырабатываемого в холодильных установках).

Тепло газообразных продуктов реакции или отходящих газов может быть использовано для предварительного нагрева материалов, поступающих в реакционные аппараты. Такого типа теплоиспользующие аппараты называются рекуператорами (рис. 1).

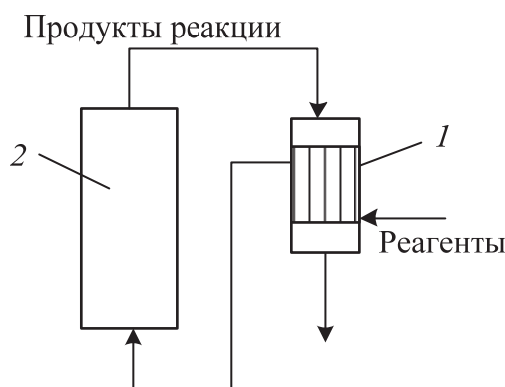


Рис. 1. Принцип рекуперации теплоты продуктов реакции или отходящих газов:
1 – теплообменник; 2 – реакционный аппарат

В промышленности для использования тепла газообразных продуктов реакции или же отходящих газов кроме рекуператоров применяются так называемые регенераторы (рис. 2).

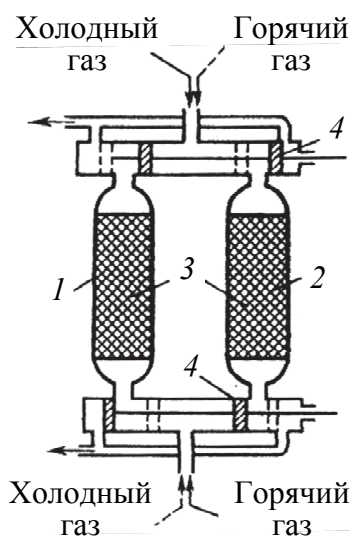


Рис. 2. Принцип работы регенераторов:
1, 2 – регенераторы; 3 – насадка регенератора; 4 – заслонка

Реагенты поступают в теплообменник, например трубчатый, где нагреваются горячими продуктами, выходящими из реакционного аппарата, и затем подаются в реактор. Теплообмен между горячими и холодными продуктами происходит через стенки трубок теплообменника. Горячий газ входит в регенератор 2 с насадкой 3 по трубе. Заслонки 4 установлены таким образом, что газ проходит через регенератор 2, отдает тепло насадке 3 и покидает регенератор через трубу. В это же время холодный газ поступает в регенератор, насадка 3 которого предварительно нагрета, отбирает у нее тепло и уходит по трубе. Через некоторое время положение заслонок автоматически изменяется (на рис. 2 показано пунктиром), и тогда через горячую насадку регенератора 2 начинает проходить холодный газ, а через охлажденную насадку регенератора 1 – горячий. Тепло газообразных продуктов реакции и отходящих газов используют для производства пара в котлах-утилизаторах. Одна из конструкций котлов-утилизаторов приведена на рис. 3.

Горячие газы движутся по трубам, помещенным в корпусе котла. В межтрубном пространстве находится вода, которая поступает через штуцер. Образующийся пар, проходя влагоотделитель, выводится из котла через вентиль.

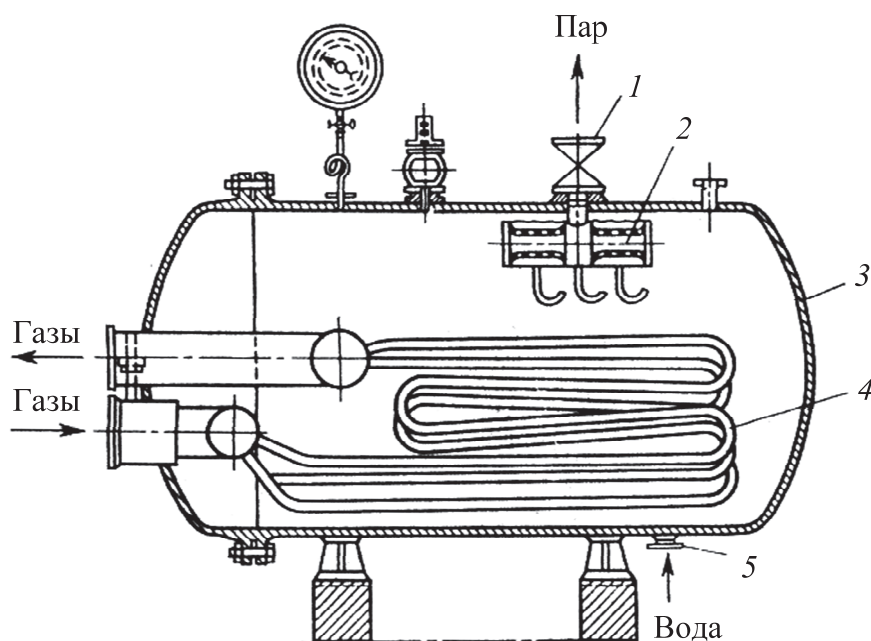


Рис. 3. Котел-утилизатор:

1 – вентиль; 2 – влагоотделитель; 3 – корпус; 4 – трубы; 5 – штуцер

Тепло отходящих продуктов на химических заводах может быть использовано для сушки, выпарки, дистилляции других процессов. На входной камере имеется конус, в котором располагаются трубки пароперегревателя 4; к этому же конусу присоединяется нижняя часть контактного аппарата. Пароперегреватель работает в зоне нитрозных газов при температуре $880\text{--}1000^{\circ}\text{C}$. Испарительная часть котла представляет собой трубчатый теплообменник, по трубкам 4 которого проходят нитрозные газы. Вода находится в межтрубном пространстве. Давление газов составляет $0,68\text{ МПа}$, воды – $1,27\text{ МПа}$. Влажный газ собирается в паросборнике и по трубкам 4 поступает в пароперегреватель, откуда выходит при температуре 230°C . Котел снабжен лазами, предохранительным клапаном и выходной камерой. Утилизация теплоты реакции синтеза в котлах-утилизаторах (рис. 4) позволяет получать $0,8\text{--}0,9\text{ т}$ пара на 1 т готового продукта. Перевод колонн синтеза на работу с использованием теплоты реакции существенно улучшает технико-экономические показатели агрегатов синтеза.

Для нагрева воды на нужды технологического и бытового горячего водоснабжения, приготовления питательной воды котлов, а также для воздушного и низкотемпературного отопления и кондиционирования применяют контактные экономайзеры, в которых газы непосредственно соприкасаются с нагреваемой водой.

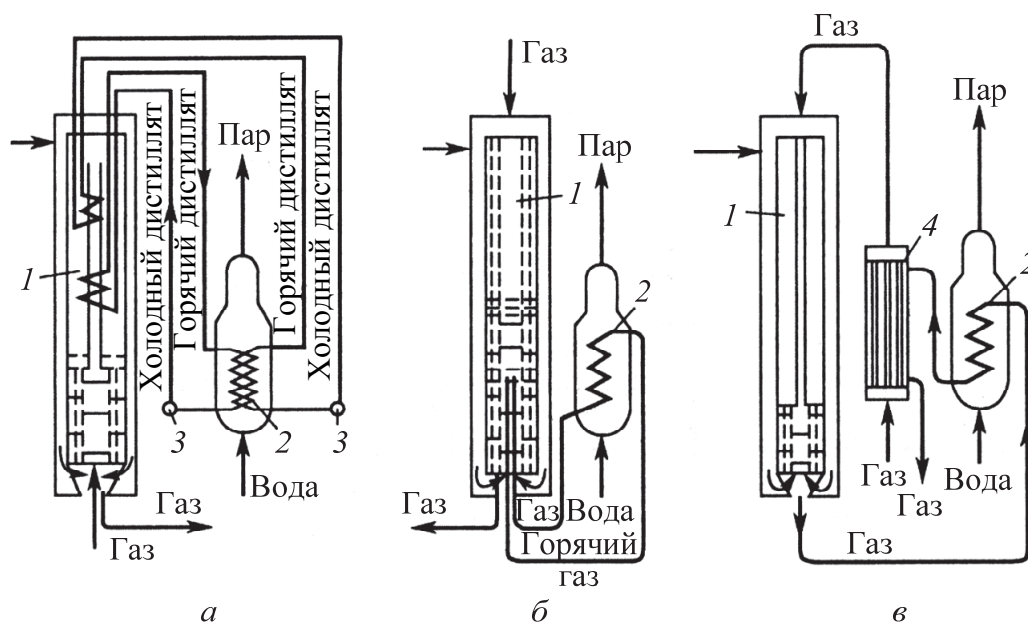


Рис. 4. Двухконтурная (а) и одноконтурные (б, в) схемы утилизации теплоты реакции синтеза:
1 – колонна синтеза; 2 – котлы-утилизаторы;
3 – циркуляционные насосы; 4 – выносной теплообменник

Контактные экономайзеры обеспечивают весьма глубокое охлаждение дымовых газов (до 40°C) и конденсацию 70–80% водяных паров, содержащихся в газе. Они отличаются сравнительно малой металлоемкостью, простотой конструкции и обслуживания. Котлы-утилизаторы обеспечивают большую экономию топлива благодаря генерированию энергетического или технологического пара, а также нагреву воды вследствие использования вторичной теплоты. Температура газа на выходе из печей сжигания достигает $800\text{--}1000^{\circ}\text{C}$.

В утилизационной установке (рис. 5) основным технологическим аппаратом является печь кипящего слоя 2, в которую поступает сырье (колчедан) из бункера 1. Котел-утилизатор 4 снабжен барабаном-сепаратором 5, куда подается пароводяная эмульсия из охлаждающих элементов 6, 8. Пар из барабана-сепаратора 5 направляется в пароперегреватель 3, откуда при температуре $430\text{--}500^{\circ}\text{C}$ передается потребителям. Горячая вода, отделенная в барабане-сепараторе, вновь направляется циркуляционным насосом 7 в охлаждающие элементы 6, 8. Поступающая в барабан-сепаратор 5 вода предварительно очищается, нагревается и деаэрируется. В таких котлах вследствие использования теплоты реакции горения в печах кипящего слоя получают до 1,5 т пара на 1 т сжигаемого сырья (колчедана).

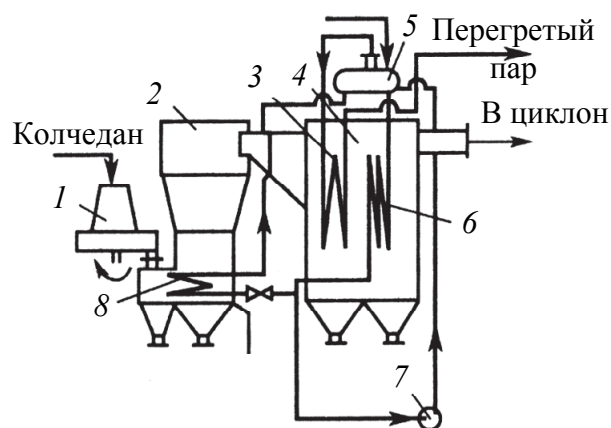


Рис. 5. Схема установки котла-утилизатора:
 1 – бункер-питатель; 2 – печь кипящего слоя; 3 – пароперегреватель;
 4 – котел-утилизатор; 5 – барабан-сепаратор;
 6, 8 – охлаждающие элементы; 7 – циркуляционный насос

В газовых утилизационных бескомпрессорных турбинах используют избыточное давление отходящих газов для производства электроэнергии или для привода компрессоров.

Большой интерес представляют также системы, вырабатывающие при использовании ВЭР электроэнергию, пар и сжатый воздух.

Перспективным является использование ВЭР в абсорбционных холодильных машинах для производства искусственного холода, широко применяемого в химической, пищевой, нефтехимической технологии, в других отраслях экономики и для кондиционирования воздуха. Использование ВЭР отбросных источников низкотемпературной теплоты (около 0°С и ниже) – отходящие газы различных технологических печей и котлоагрегатов, вторичные пары, промышленные сточные воды, воды охлаждения оборудования, охлаждения продуктовых потоков и т. п. – значительно снижает стоимость получения холода и позволяет экономить до 50 млн. т условного топлива в год.

Действие абсорбционных холодильных машин основано на поглощении (абсорбции) паров холодильного агента каким-либо абсорбентом (при давлении испарения) и последующем его выделении (при давлении конденсации) нагреванием. В качестве холодильного агента применяют водоаммиачный раствор, водный раствор бромида лития и фреоны. В водоаммиачной холодильной машине (рис. 6) концентрированный водоаммиачный раствор, содержащий почти 50% аммиака, поступает в генератор 1, работающий при повышенном давлении. Образующиеся пары аммиака

проходят через ректификационную колонну 2 и дефлегматор 3, покидая их с концентрацией аммиака 99,5–99,8%. Далее пары конденсируются вследствие водяного охлаждения в конденсаторе 4. Жидкий аммиак после дросселирования в дроссельном вентиле 5 поступает в испаритель 6, где, испаряясь, отнимает теплоту от охлаждаемой среды. Пары аммиака направляются из испарителя в абсорбер 7, где поглощаются орошающим абсорбер слабым (примерно 19,5%-ным) водоаммиачным раствором, который поступает из колонны 2 через дроссельный вентиль 9. Из абсорбера водоаммиачный раствор с концентрацией аммиака примерно 32% возвращается в колонну 2 через теплообменник 10, в котором он нагревается, охлаждая горячий поток раствора. Холодопроизводительность машины определяется количеством отнимаемой теплоты. Холодильная машина снабжена насосом 8.

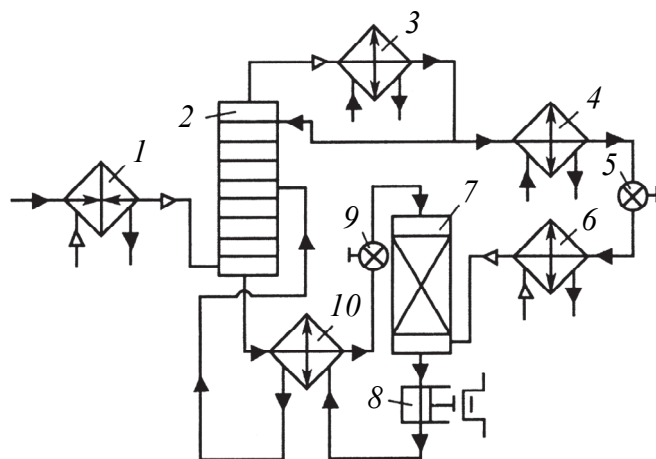


Рис. 6. Схема абсорбционной водоаммиачной холодильной машины:

1 – генератор; 2 – ректификационная колонна;
3 – дефлегматор; 4 – конденсатор; 5, 9 – дроссельные вентили;
6 – испаритель; 7 – абсорбер; 8 – насос; 10 – теплообменник

Холодильный коэффициент χ_x для абсорбционной холодильной машины есть отношение холодопроизводительности Q_o к теплоте Q_k , сообщенной водоаммиачному раствору в кипятильнике:

$$\chi_x = Q_o / Q_k.$$

Абсорбционные бромистолитиевые холодильные машины (АБХМ) широко применяют для получения хладоносителя с температурой 5–15°C. Хладагентом в этих машинах является вода, а абсорбентом – концентрированный раствор бромида лития.

Помимо тепловых ВЭР в химических производствах утилизируют энергию сжатых газов в системах, работающих при высоком давлении. На рис. 7 показана схема агрегата электродвигатель – насос – турбина для системы жидкость – газ. Сжатый газ, подаваемый в реактор снизу, взаимодействует с жидкостью, подаваемой сверху. Жидкость под давлением на выходе из реактора подают на рабочее колесо турбины, находящейся на одном валу с многоступенчатым насосом и электродвигателем. Турбина вращает рабочее колесо насоса, который перекачивает жидкость на орошение реактора. Потери энергии в системе компенсируются за счет электродвигателя. Аналогичные схемы применяются для использования энергии сжатых газов, отходящих из реактора.

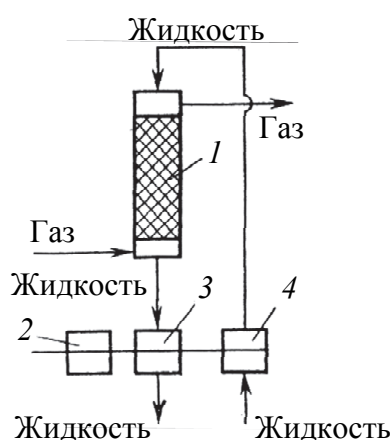


Рис. 7. Схема агрегата электродвигатель – насос – турбина:
1 – реактор; 2 – электродвигатель; 3 – турбина; 4 – насос

Для химических производств большие возможности энергообеспечения заключаются в совершенствовании технологических процессов – изыскании наиболее рациональных видов сырья и методов его подготовки, комплексном использовании сырья, применении наиболее активных катализаторов, организации энерготехнологических установок и систем, применении энергосберегающего оборудования. Правильный выбор сырья и методов его подготовки оказывает воздействие на расход энергии.

Применение более активных катализаторов, обладающих высокой селективностью и устойчивостью, оказывает большое влияние на энергозатраты; повышение активности катализатора позволяет вести процесс в менее жестких условиях, при более низких температуре и давлении, т. е. при меньших энергозатратах. Повышение стабильности катализатора увеличивает длительность его

рабочего пробега без регенерации, т. е. снижает эксплуатационные расходы, в том числе расход энергии.

В производстве аренов использование новых, более активных и устойчивых катализаторов понизило расход энергии на каждую тонну продукта на 0,26 т условного топлива, а в каталитическом риформинге повышение активности катализатора на 1% приводит к снижению энергозатрат на 2,9%. Важнейшим направлением рационального использования энергии в химической промышленности и ее смежных отраслях является организация энерготехнологических систем – агрегатов, установок, крупных производств, в которых полностью используется теплота химических реакций и физико-химических процессов. Наиболее эффективно комбинирование крупнотоннажных установок и производств, в которых энергопотребляющие устройства сочетаются с энерговыделяющими.

Характерными примерами энерготехнологических систем в химической промышленности могут служить современные высокопроизводительные системы синтеза метанола. В этих системах низко- и высокопотенциальная теплота дымовых и технологических газов утилизируется с максимальной полнотой, в том числе с передачей выработанного пара другим потребителям. Развитие химической технологии связано с утилизацией теплоты высокотемпературных ядерных реакторов с гелиевым охлаждением для химических производств. Наиболее целесообразно сочетание АЭС с крупными многотоннажными производствами – метанола, водорода.

Для экономии энергии должны быть использованы все возможные направления, в том числе совершенствование самих энергетических устройств и применение наиболее экономических методов преобразования одних видов энергии в другие. Разработан новый метод преобразования тепловой энергии в электрическую на основе магнитогидродинамического принципа – МГД-генератор. Принцип действия МГД-генераторов заключается в возникновении электрического тока в струе раскаленного газа (плазмы), пропускаемого через магнитное поле. С установкой МГД-генераторов КПД электростанций повышается до 50–60%.

В настоящее время проектируются электростанции на природном газе и угле с установкой МГД-генераторов. Весьма перспективна возможность применения тепловых насосов – принципиально новых энергетических устройств для обогрева промыш-

ленных зданий. Принцип действия и устройство тепловых насосов аналогичны холодильным машинам, но они предназначены для выработки теплоты. Теплонасосные станции, уже существующие в ряде стран, отбирают теплоту морских, речных (а также сточных) вод и обогревают объекты, где требуется умеренная температура, не выше 60–80°C. Тепловые насосы не загрязняют окружающую среду и являются экономичными, так как используют незначительные количества электроэнергии.

Во многих странах создается единая энергосберегающая система энерго-, газо- и нефтеснабжения. В будущем, при практической реализации открытия высокотемпературной сверхпроводимости, возможно существенное изменение облика энергетики, в частности снижение расхода электроэнергии на транспорте, в промышленности и быту.

2. ПЕРЕРАБОТКА ЖИДКОГО И ГАЗООБРАЗНОГО ТОПЛИВА

Нефть и жидкие продукты, получаемые при ее переработке, служат основополагающими жидкими топливами. В развитии топливно-энергетического комплекса определяющая роль пока принадлежит нефти. Рациональное, комплексное использование нефти базируется на ее глубокой химической переработке с максимальным выходом легких, светлых продуктов (бензин) и газообразного углеводородного сырья для химической промышленности.

Сырьевая база нефтеперерабатывающей промышленности все время расширяется, и мировая добыча нефти растет.

Нефть залегает в пористых слоях осадочных пород, трещинах и пустотах литосферы, на различных глубинах от 100 до 6000 м в виде скоплений, объем которых достигает миллиардов кубических метров. Залежам нефти сопутствуют попутные горючие газы, находящиеся под большим давлением – до 50–60 МПа.

Нефть, поступающая на поверхность, содержит попутные газы (50–100 м³/т), воду (200–300 кг/т), минеральные соли (10–15 кг/т). На нефтяных промыслах производят подготовку нефти к переработке – удаление растворенных газов, воды, механических примесей, минеральных солей, а также стабилизацию нефти. Отделение попутных газов ведут многоступенчатой сепарацией в сепараторах-газоотделителях (трапах), где снижают давление и скорость потока нефти; в результате происходит десорбция газов, совместно с которыми удаляют, а затем частично конденсируют «газовый бензин» (конденсат) – смеси наиболее легких углеводородов.

Удаление минеральных солей осуществляют многократной промывкой нефти водой, растворяющей соли. Воду, образующую эмульсию с нефтью, удаляют при дальнейшей операции обезвоживания нефти. Обезвоживают нефть, разрушая водно-нефтяную эмульсию химическими и технологическими методами; подогретая эмульсия расслаивается при обработке ПАВ-деэмульгаторами. Остаточная вода присутствует в нефти в виде мельчайших частиц; такую эмульсию разрушают в электродегидрататорах при воздействии переменного электрического тока высокого напряжения (30–45 кВ). Одновременно с обезвоживанием происходит и обессоливание нефти. Для нейтрализации химически активных приме-

сей, корродирующих аппаратуру и трубопроводы (сернистые соединения, кислоты), нефть обрабатывают дозированными количествами щелочей или аммиака.

В настоящее время разрабатывают приемы магистральной транспортировки газонасыщенных нефтей, т. е. доставки потребителю одновременно нефти и газа по одному трубопроводу. Этот метод позволяет уменьшить расход энергии на перекачку нефти, так как снижается ее вязкость; одновременно решается проблема утилизации попутных газов. Транспортировка нефти, а также нефтепродуктов по трубопроводам обходится дешевле, чем железной дорогой или водным путем. Кроме того, передача нефти и нефтепродуктов по трубам наносит меньший ущерб природе.

2.1. Состав и классификация нефтей

Нефть представляет собой сложную смесь разнообразных химических соединений, в первую очередь углеводородов. В состав нефти входят жидкие и растворенные твердые алканы (парафиновые углеводороды), циклоалканы (нафтеновые углеводороды), арены (ароматические углеводороды) – всего сотни наименований. Углеводородная часть нефти составляет 90–95% от ее массы. Нефть содержит также нафтеновые кислоты, смолистые и асфальтовые вещества, сернистые соединения, азотистые соединения (амины, пиридин, хинолин и др.). Элементный состав нефти (массовые доли в процентах) меняется в пределах: С – 83–87; H₂ – 12–14; S – 0,3–3,0; O₂ – 0,1–1,0; N₂ – 0,001–0,400.

Классификация нефти производится главным образом по наибольшему содержанию в них углеводородов одного или нескольких видов. По этому принципу нефти принято делить: на парафиновые, парафино-нафтеновые, нафтеновые, нафтенно-ароматические, парафино-нафтенно-ароматические. По содержанию твердых парафинов нефти делят на малопарафинистые (до 1,5% твердых парафинов), парафинистые (1,5–6,0%) и высокопарафинистые (более 6%). По содержанию сернистых соединений нефти делят на малосернистые, содержащие до 0,5% S, сернистые – от 0,5 до 2,0% S, и высокосернистые – более 2% S.

Неуглеводородная часть нефти, особенно сернистые соединения, представляют собой вредные примеси. Поэтому необходима очистка нефти от сернистых соединений в специальных очистных сооружениях.

Физические свойства нефти определяются ее составом. Некоторые из них изменяются в следующих пределах: относительная плотность (ρ^{20}) – от 0,72 до 1,00; температура застывания от -20 до $+20^{\circ}\text{C}$ (высокопарафинистая нефть); температура кипения – ниже 100°C ; вязкость – от 0,3 до 4,0 $\text{см}^2/\text{с}$, цвет – от светло-желтого до темно-коричневого.

2.2. Характеристика важнейших нефтепродуктов

На нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) вырабатывают горючие и смазочные материалы, твердые и полужидкие смеси парафинов (парафин, церезин, вазелин), битумы, электродный кокс, растворители, а также индивидуальные алканы, алкены и арены.

К жидким горючим нефтепродуктам относятся:

1) моторные топлива – карбюраторные для авиационных и автомобильных поршневых двигателей с воспламенением от искры; топливо для реактивных двигателей; дизельное топливо для поршневых двигателей внутреннего сгорания;

2) котельное топливо для тепловых электростанций, промышленных печей, теплоходов и тепловозов – мазут и другие нефтяные остатки.

К карбюраторному топливу относятся авиационные бензины различных марок, автомобильные бензины и тракторное топливо – лигроины и керосин. Бензины характеризуются фракционным составом, химической и физической стабильностью, содержанием серы, антикоррозионными свойствами, температурой застывания, теплотой сгорания и др. Основной характеристикой бензинов и в целом карбюраторного топлива являются их детонационные свойства.

Детонация возникает вследствие преждевременного взрывного воспламенения в цилиндре двигателя, сопровождается стуком в двигателе и ведет к повышению расхода топлива, уменьшению мощности, перегреву двигателя с быстрым выводом его из строя. Детонационную характеристику бензина определяют в стандартном одноцилиндровом двигателе при переменном давлении и оценивают значением октанового числа. Октановое число (о. ч.) – условная единица измерения детонационной стойкости, численно равная процентному (по объему) содержанию изооктана (2,2,4-триметилпентана) в его смеси с *n*-гептаном, эквива-

лентной по детонационной стойкости испытываемому бензину в стандартных условиях испытания. По эмпирической шкале, введенной в 1927 г., принимают октановое число для *n*-гептана, который очень легко детонирует, равным нулю, а для изооктана, обладающего высокой стойкостью к детонации, равным 100. Если, например, испытываемый бензин по детонационной стойкости оказался при испытаниях эквивалентным смеси, состоящей из 80% изооктана и 20% *n*-гептана, то его октановое число равно 80. Со времени введения шкалы были найдены эталоны, превосходящие по детонационной стойкости изооктан, и в настоящее время октановая шкала расширена до 120. Наибольшую стойкость к детонации проявляют изомерные циклические углеводороды и особенно арены, некоторые из них (бензол, толуол, ксилол) имеют октановое число выше 100.

Определение октанового числа различных углеводородов показало, что в ряду алканов октановое число повышается по мере их разветвления и понижается с возрастанием длины углеводородной цепи. Октановое число алкенов выше, чем соответствующих алканов, и повышается по мере смещения двойной связи к центру молекул. У циклоалканов октановое число выше, чем у алканов. Наиболее высокие октановые числа имеют ароматические углеводороды; так, например, октановое число *n*-пропилбензола равно 105, этилбензола – 104, толуола – 107.

Реактивное топливо представляет собой фракции керосина или смеси бензина с керосиновыми фракциями (авиабензины). Дизельное топливо, применяемое для поршневых двигателей внутреннего сгорания с воспламенением от сжатия, – это керосины, газойли и соляровые фракции. Дизельное топливо характеризуется цетановым числом, оценивающим самовоспламеняемость топлива, а также вязкостью, температурой застывания и др. Цетановое число – это содержание (объемные доли в процентах) цетана – гексадекана, принятого за 100, в смеси с α -метилнафталином, принятом за нуль, эквивалентной по самовоспламеняемости с испытываемым топливом в стандартных условиях. Чем выше цетановое число, тем лучше качество дизельного топлива.

Смазочные масла – высококипящие фракции нефти, очищенные от примесей, в зависимости от области применения делят на индустриальные, турбинные, компрессорные, трансмиссионные, приборные, моторные, специального назначения. Каждая из этих групп имеет заданные условиями эксплуатации машин и механиз-

мов физико-химические свойства: определенный фракционный состав, вязкость, окисляемость, смазывающая способность, плотность, температура воспламенения и вспышки, стабильность и др. Особую группу составляют смазочные масла, используемые в качестве рабочих жидкостей в гидравлических системах и тормозных смесях, а также трансформаторах и конденсаторах как электроизолирующая среда.

Консистентные смазки – это смазки, загущенные каким-либо загустителем, например мылами, твердыми углеводородами.

Для химической промышленности особенно важны индивидуальные углеводороды переработки нефти и нефтяных газов; к ним относятся: алканы – метан, этан, пропан; алкены – этилен, пропилен; арены – бензол, толуол, ксилол. Углеводороды нефтепереработки служат основной сырьевой базой для органического и микробиологического синтеза, а также производства высокомолекулярных продуктов.

2.3. Методы переработки нефти и типовые реакторы

Методы переработки нефти делят на первичные и вторичные. Первичные – физические методы разделения нефти: основаны на разных температурных интервалах кипения отдельных фракций нефти; это прямая гонка нефти. Вторичные – химические методы: основаны на полном преобразовании нефтяного сырья в результате глубоких структурных превращений углеводородов под влиянием повышенных температуры и давления, а также применения катализаторов; это различные виды крекинга и риформинга нефти и нефтепродуктов.

Все методы переработки нефти и нефтепродуктов основаны на высокотемпературных эндотермических процессах и реакциях, для осуществления которых необходим подвод теплоты извне. Типовыми реакторами для нагревания нефти и нефтепродуктов и для проведения химических превращений служат трубчатые печи различных типов с внешним обогревом пламенного или беспламенного горения.

В трубчатых печах нефть или нефтепродукты проходят внутри печи по трубам, сгруппированным в секции, нагреваясь до заданной температуры дымовыми газами, образующимися при сжигании топлива. Гидродинамический режим движения сырья в

трубчатых печах близок к модели идеального вытеснения. Передача теплоты от горючих газов к жидким нефтепродуктам, протекающим по трубам, происходит излучением (радиацией) или конвекцией.

Различные типы трубчатых печей отличаются друг от друга числом и расположением конвекционных камер, горелок, перегородок, радиантных труб, профилем свода и т. д. На рис. 8, 9 изображены двухкамерная пламенная печь с наклонным сводом и вертикальная цилиндрическая печь беспламенного горения.

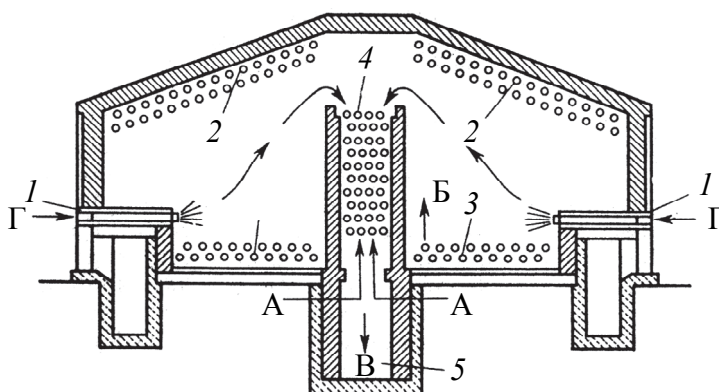


Рис. 8. Двухкамерная трубчатая печь с наклонным сводом:
 1 – форсунка для топлива; 2 – потолочные экраны (радиантные трубы);
 3 – подовые экраны; 4 – конвекционная камера; 5 – дымоход;
 А – вход сырья; Б – продукт на выходе;
 В – выход топочных газов; Г – топливо

В двухкамерной печи (рис. 8) горение топлива происходит в муфельных каналах, где расположены форсунки 1. Раскаленные продукты сгорания поступают в реакционные камеры – сперва в две радиантные камеры с расположением радиантных труб 2 в виде потолочных экранов и затем в конвекционную камеру 4, в которой также находятся трубы; теплота к ним передается конвекцией. Наклонный свод печи способствует более равномерной передаче теплоты радиацией от раскаленных газов.

Более совершенны и экономичны печи с беспламенным сжиганием газообразного топлива и с излучающими стенками (рис. 9).

Печи беспламенного горения собраны из ребристых керамических панелей, в которые вмонтировано несколько рядов керамических горелок. Внутри печи расположены огнеупорные перегородки, разделяющие пространство на радиантные и конвективную камеры.

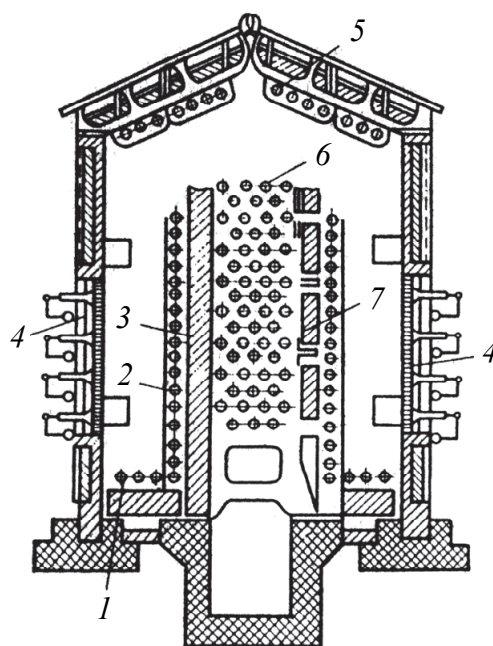


Рис. 9. Трубчатая печь беспламенного горения:
 1, 2, 5 – радиантные трубы; 3, 7 – перегородки;
 4 – беспламенные горелки; 6 – трубы конвективной камеры

Нефтяное сырье попадает сперва в конвективную камеру, а затем в радиантные секции, расположенные у перегородок, под сводом и на поду печи. Газовое топливо сгорает в керамических горелках; керамические плитки раскаляются и нагревают радиантные трубы путем излучения. Дымовые газы проходят конвективную камеру, нагревая расположенные там трубы.

Основной аппаратурой перегонки нефти и разделения продуктов переработки нефти на фракции служат ректификационные колонны различных типов. При ректификации происходит многократное контактирование паров и жидкости, позволяющее разделять нефть и нефтепродукты на фракции, различающиеся по температуре кипения. На нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) применяют главным образом барботажные колпачковые ректификационные колонны тарельчатого типа, имеющие 30–60 тарелок. Процессы каталитической деструктивной переработки нефти (крекинг) проводят в каталитических реакторах, обычно имеющих зону катализа и зону регенерации потерявшего активность катализатора. Применяют реакторы со взвешенным (кипящим) слоем катализатора и с движущимся катализатором. Помимо основных реакционных аппаратов на НПЗ имеется вспомогательная аппаратура – теплообменники, сборники, конденсаторы и др.

2.4. Прямая перегонка нефти

Перегонку нефти осуществляют на одно- или двухступенчатых установках. В одноступенчатых установках перегонку ведут при атмосферном давлении с получением моторных топлив и мазута, который применяют как топливо или для дальнейшей переработки. Более рационально (меньший расход топлива) применение двухступенчатых атмосферно-вакуумных установок; на первой ступени под атмосферным давлением получают моторные топлива и мазут, а на второй ступени при пониженном давлении выделяют из мазута смазочные масла и гудрон, перерабатываемый в пек, асфальт, нефтяной кокс. Перегонка мазута производится под вакуумом во избежание расщепления тяжелых углеводородов. Схема атмосферно-вакуумной установки показана на рис. 10.

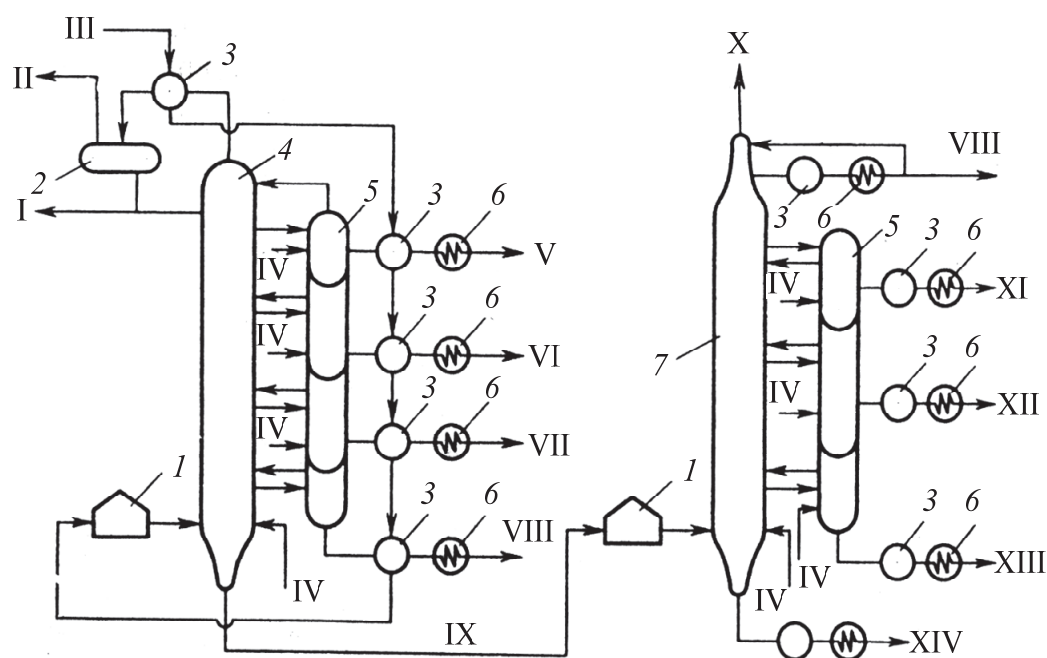


Рис. 10. Принципиальная схема атмосферно-вакуумной перегонки нефти:
 1 – трубчатая печь; 2 – газосепаратор; 3 – теплообменник;
 4 – ректификационная колонна атмосферного давления;
 5 – отгонная (отпарная) колонна; 6 – холодильник-конденсатор;
 7 – вакуумная ректификационная колонна; I – легкий бензин;
 II – углеводородный газ; III – нефть; IV – водяной пар; V – тяжелый бензин;
 VI – керосин; VII – легкое дизельное топливо; VIII – тяжелое дизельное
 топливо (тяжелый газойль); IX – мазут; X – неконденсируемые газы;
 XI – маловязкая масляная фракция; XII – средневязкая масляная фракция;
 XIII – вязкая масляная фракция; XIV – гудрон

Нефтяное сырье последовательно проходит через теплообменники, где нагревается до 175°C за счет теплоты фракций атмосферной и вакуумной перегонки, и поступает в трубчатую печь, где нагревается до ≈350°C. Парожидкостная смесь из трубчатой печи подается в нижнюю часть ректификационной колонны атмосферного давления, где происходит испарение летучих фракций и отделение паров от жидкого остатка – мазута. По высоте колонны в точно определенных интервалах температур ведется отбор дистиллатов – продуктов перегонки. Отобранные дистиллаты охлаждаются в теплообменниках и водяных холодильниках. Бензиновый дистиллат частично возвращают на орошение колонны.

Мазут (≈55% от массы сырья) из нижней части первой колонны нагревают в трубчатой печи до 400–420°C и направляют в ректификационную колонну, работающую при остаточном давлении 0,005–0,008 МПа. Пары летучих продуктов поднимаются вверх, отбираются по высоте колонны и конденсируются в виде широких масляных фракций различной вязкости. Сверху колонны выводят на охлаждение и конденсацию пары тяжелого газойля, часть его возвращают на орошение колонны. Снизу колонны отводится жидкий остаток – гудрон. В нижнюю часть обеих ректификационных колонн подают острый пар для снижения температуры внизу колонны и облегчения условий испарения легких фракций.

Нефтепродукты, получаемые на атмосферно-вакуумных установках, – бензиновые, лигроиновые, керосиновые, газойлевые и масляные дистиллаты – очищают от сернистых и кислородных соединений и после добавления присадок, улучшающих их качество, используют как топливо и смазочные масла. Бензины прямой перегонки содержат главным образом алканы и циклоалканы и характеризуются низкими октановыми числами в пределах 50–70; бензины с более высоким октановым числом получают путем крекинга.

2.5. Крекинг нефти и нефтепродуктов

Процессы крекинга делят на термические и термokatалитические. При термических процессах расщепление углеводородов (собственно крекинг) происходит под действием высоких температур и давления; наряду с расщеплением происходят вторичные процессы синтеза углеводородов, более стабильных в этих условиях, в том числе алкенов. При всем многообразии химических превращений при термическом крекинге можно установить зако-

номерность распада и синтеза углеводородов. Направление химических превращений определяют по изменению термодинамических характеристик индивидуальных углеводородов в зависимости от температуры.

При высокой температуре наиболее устойчивы арены и алкены, которые склонны ко вторичным реакциям, например полимеризации. Высокие температуры ведут к накоплению аренов, а также простейших алкенов в продуктах крекинга. При высоких температурах термодинамически возможен распад углеводородов на элементы, в результате чего общее равновесие системы сдвигается со временем в сторону водорода, метана и углеродистых веществ – кокса, смол. Поэтому для получения максимального выхода аренов и алкенов (этилен) важнейшим фактором технологического режима является строго установленное время пребывания реагентов в реакторе.

Большинство реакций термического крекинга протекает по цепному механизму с образованием более легких алканов и алкенов. Распад углеводородов на радикалы (инициирование цепи) происходит по связи C–C (энергия связи 360 кДж/моль).

Полученные углеводороды могут подвергаться дальнейшим превращениям.

Распад циклоалканов происходит по молекулярному механизму с отрывом боковых цепей (деалкилирование), а при более жестких условиях – с разрывом кольца и образованием моноциклических циклоалканов и алкенов. При температурах выше 600°C происходит дегидрирование моноциклов до соответствующих аренов.

От разветвленных аренов, образующихся в процессе крекинга, отщепляются боковые цепи с образованием алкенов. Алкены, образующиеся при крекинге, подвергаются дальнейшим превращениям, зависящим от температуры и давления. При умеренной температуре (до 500°C) и высоком давлении идет полимеризация алкенов, а также их циклизация. Высокая температура и низкое давление способствуют разложению алкенов по цепному механизму с образованием простейших алкенов, водорода и метана.

В зависимости от условий проведения применяемого сырья и целевых продуктов различают термический жидкофазный крекинг, высокотемпературный крекинг (пиролиз) и коксование нефтяных остатков. Термический крекинг ведут в зависимости от вида сырья при температуре в пределах 450–540°C под давлением

2–7 МПа. Продукты – крекинг-газ, крекинг-бензин, керосиногазойлевая фракция (термогазойль) и крекинг-остаток. Крекинг-газ содержит этан, пропан, этилен, пропилен и служит ценным сырьем органического синтеза. Бензины термического крекинга характеризуются сравнительно небольшим октановым числом (около 70), низкой химической устойчивостью и не могут непосредственно использоваться в автомобильных двигателях. Для этого необходима дополнительная переработка и стабилизация крекинг-бензина. Крекинг-остаток служит высококачественным котельным топливом. Все химико-технологические системы термического крекинга, а также пиролиза и коксования нефтяных остатков включают трубчатые печи (рис. 8, 9), служащие реактором для нагрева сырья и химических превращений.

На рис. 11 представлена упрощенная технологическая схема термического крекинга мазута с рециркуляцией жидких потоков – средней и тяжелой фракций. Сырье через ряд теплообменников подают в нижнюю часть колонны 7. Другую часть сырья подают в испаритель низкого давления 10 для дополнительного подогрева. Из испарителя поток сырья, обогащенный тяжелыми фракциями, также подают в ректификационную колонну 7. Из нижней части колонны весь тяжелый рециркулят направляют в печь легкого крекинга 1 при 470–490°C. Из средней части колонны средний газойлевый рециркулят направляют в печь глубокого крекинга 2 при 530–545°C. Продукты крекинга из обеих печей подают в выносную реакционную камеру 3 для углубления крекинга и далее в испаритель высокого давления 5 (0,8–1,2 МПа). Здесь отделяется крекинг-остаток, направляемый через редукционный вентиль 4 в испаритель низкого давления 10 (0,15–0,30 МПа). Из нижней части этого аппарата отводят крекинг-остаток (55–60%), а из верхней части выводят средние продукты крекинга, разделяемые в газосепараторе 9 на газойль (≈5%) и несконденсировавшиеся газы. Легкие продукты крекинга выводят из верхней части ректификационной колонны и разделяют в сепараторе на крекинг-бензин (20–30%) и крекинг-газ (≈5%).

Пиролиз проводят в широком интервале высоких температур (600–1000°C) в зависимости от вида сырья (углеводородные газы, газовый бензин (конденсат), керосин, газойль). Давление при пиролизе применяют от атмосферного до 0,2–0,3 МПа. Целевые продукты пиролиза – этилен и другие алкены, а также арены – бензол, толуол, ксилол.

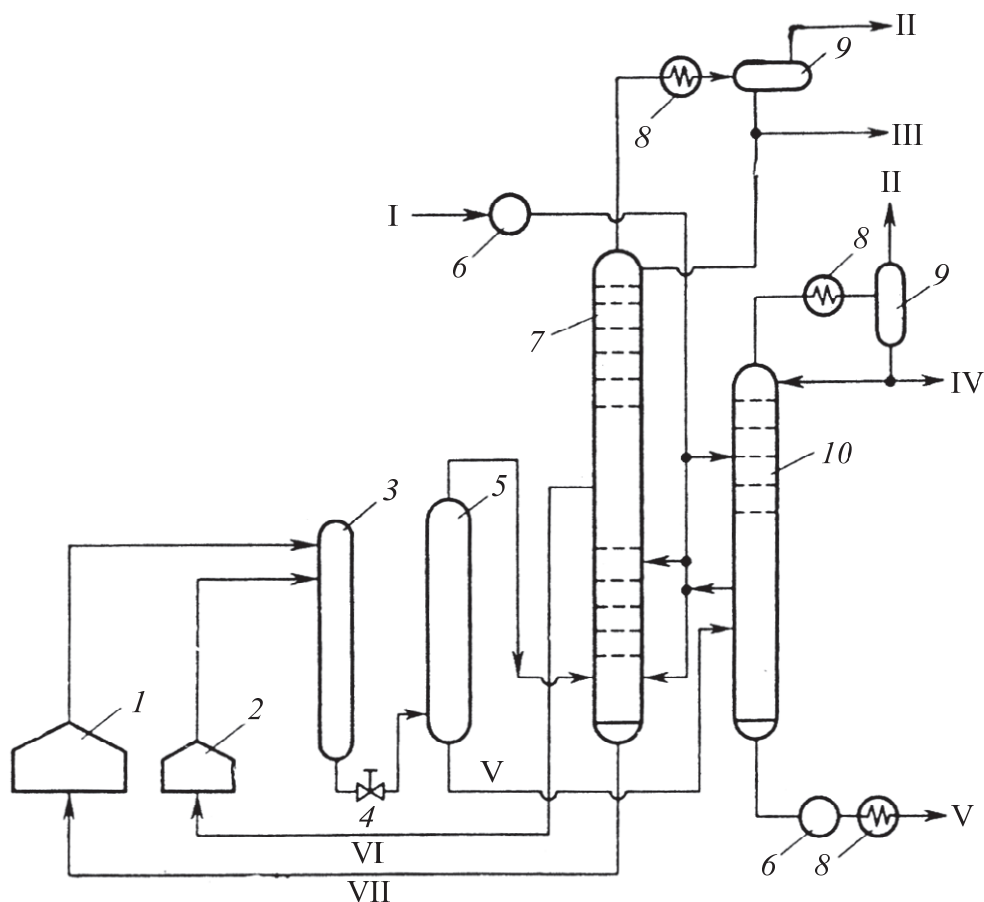


Рис. 11. Принципиальная схема термического крекинга мазута с выносной реакционной камерой:

1 – печь легкого крекинга; 2 – печь глубокого крекинга; 3 – выносная реакционная камера; 4 – редукционный вентиль; 5 – испаритель высокого давления; 6 – теплообменник; 7 – ректификационная колонна; 8 – холодильник-конденсатор; 9 – газосепаратор; 10 – испаритель низкого давления; I – сырье (мазут); II – газы крекинга; III – крекинг-бензин; IV – газойль; V – крекинг-остаток; VI – средний (газойлевый) рециркулят; VII – тяжелый рециркулят

Коксование нефтяных остатков – это термический крекинг мазута, гудрона, крекинг-остатков при 400–500°C с целью получения жидкого топлива и электродного кокса. К термодокаталитическим процессам относятся каталитический крекинг, риформинг, гидрокрекинг и другие каталитические процессы переработки нефтепродуктов.

2.6. Каталитические методы переработки нефти

Каталитические методы имеют большие преимущества перед термическими:

1) высокая скорость каталитических реакций, благодаря чему процесс ведут в более мягких условиях и в меньшем реакционном объеме, т. е. при меньших энергозатратах. В присутствии катализаторов скорость химических превращений в сотни и тысячи раз выше, чем при термическом крекинге;

2) увеличение выхода бензиновой фракции;

3) возможность получения продуктов заданного состава, в том числе высококачественного моторного топлива и газового углеводородного сырья для химической промышленности;

4) возможность переработки серосодержащих нефтепродуктов, так как сернистые соединения гидрируются с переходом в газовую фазу.

Реакции углеводородов на катализаторах имеют цепной характер. Катализаторы термокаталитических процессов должны обладать высокоразвитой поверхностью, высокой активностью, устойчивостью к контактными ядам, в том числе к сернистым соединениям. Помимо этого, условия работы катализаторов требуют их повышенной механической прочности и простоты регенерации. Повышенная прочность необходима, так как крекинг ведут, как правило, во взвешенном слое или в потоке движущегося катализатора, т. е. в условиях трения зерен друг о друга. Регенерация после каждого цикла требуется потому, что в процессе крекинга поверхность катализатора блокируется слоем углеродистых веществ.

Каталитический крекинг ведут при 450–500°C и 0,05–0,10 МПа. С расщеплением углеводородных цепей на катализаторе идут и реакции деалкилирования, изомеризации, циклизации, гидрогенизации, дегидрогенизации и изомеризации. Скорость каталитического крекинга определяется лимитирующей стадией гетерогенного катализа; при высоких температурах, когда велика скорость химических реакций, процесс идет в диффузионной области, т. е. лимитируется скоростью диффузии молекул сырья к внутренней поверхности зерен катализатора. При умеренных температурах процесс идет в переходной или кинетической области и его скорость зависит от температуры. Последовательность крекинга отдельных видов углеводородов определяется скоростью адсорбции их на внутренней поверхности зерен катализатора. В первую очередь происходят превращения алкенов, циклоалканов и аренов с боковыми цепями. Деалкилирование аренов ведет к образованию алкенов и простейших аренов. Циклоалканы дегидрируются и расщепляются по С–С-связи с разрывом кольца и деалкилирова-

нием. Алкены, образовавшиеся при крекинге, расщепляются по С–С-связям, изомеризуются и гидрируются с образованием циклических соединений и аренов. Гидрирование алкенов идет за счет дегидрирования тяжелых продуктов уплотнения; оно способствует повышению стабильности бензинов. Алканы подвергаются расщеплению и изомеризации. Таким образом, в жидких продуктах каталитического крекинга накапливаются изомерные соединения и простейшие арены, повышающие октановое число крекинг-бензина. Одновременно образуются твердые продукты уплотнения.

Сырьем каталитического крекинга служат широкие фракции прямой гонки нефти в двухступенчатых установках, в первую очередь газойль. Катализаторами являются аморфные и кристаллические алюмосиликаты (цеолиты). Сферические зерна катализатора содержат обычно 15% цеолита, включенного в аморфную алюмосиликатную матрицу.

На промышленных установках контакт катализатора с парами сырья осуществляется:

- 1) в плотном слое движущегося сверху вниз катализатора;
- 2) во взвешенном (кипящем) слое катализатора;
- 3) в восходящем потоке взвеси катализатора.

В любом случае в каталитическом реакторе имеются зоны реакции (катализа) и регенерации, между которыми циркулирует катализатор. Для крекинга в плотном слое применяют крупносферические ($d_3 = 4 \pm 6$ мм), для реакторов кипящего слоя – микросферические, а для восходящего потока – пылевидные катализаторы. В результате катализа на зернах катализатора откладывается кокс, активность быстро падает. Поэтому катализатор непрерывно отводят на регенерацию, которая проводится выжиганием кокса в потоке воздуха. При этом температура катализатора повышается до 600°C и, возвращаясь в реактор, катализатор служит дополнительным теплоносителем.

На рис. 12, 13 показаны схемы установки каталитического крекинга с плотным слоем движущегося катализатора и реактора с кипящим слоем катализатора. На агрегате с движущимся катализатором сырье из трубчатой печи направляют в реактор, куда из бункера поступает регенерированный катализатор. Проходя через реактор, катализатор крекирует сырье и за счет теплопередачи поддерживает температуру в реакторе на уровне 450–500°C. Перед поступлением в регенератор катализатор обрабатывают паром для десорбции легких углеводородов с его поверхности. Продукты

крекинга отводят из реактора в ректификационную колонну для разделения газовой, бензиновой и тяжелой фракций. В регенераторе воздуходувкой непрерывно подают воздух для выжигания кокса. Образующиеся дымовые газы направляют в котел-утилизатор для выработки пара. Регенерированный катализатор поступает в пневмотранспортирующее устройство, в котором он сжатым воздухом по трубе подается в бункер, из которого вновь подается в реактор. Недостаток этого метода – неполное использование внутренней поверхности зерен катализатора вследствие диффузионных торможений.

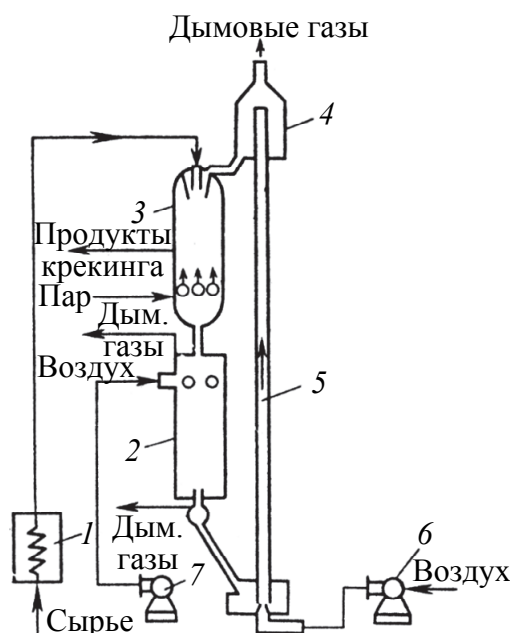


Рис. 12. Схема каталитического крекинга в плотном слое движущегося катализатора:

1 – трубчатая печь; 2 – регенератор; 3 – каталитический реактор;
4 – бункер; 5 – пневмоподъемник; 6, 7 – воздуходувки

На рис. 13 показан один из типов реакторов с кипящим слоем катализатора, в котором зона регенерации расположена над зоной катализа. Пары сырья подают в нижнюю часть реактора под распределительную решетку. Отработанный, блокированный коксом катализатор под давлением горячего воздуха эжектируется и поднимается из зоны катализа в зону регенерации по катализаторопроводу. Туда же под распределительную решетку регенератора подают воздух, необходимый для образования взвешенного слоя и выжигания кокса с поверхности катализатора.

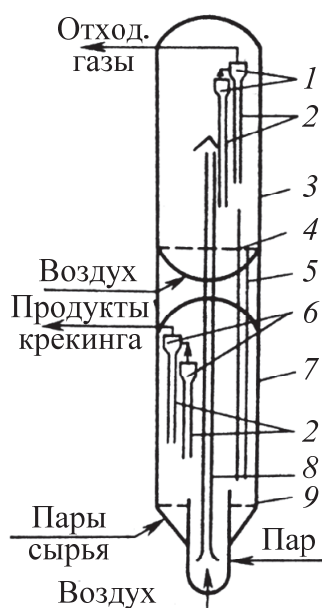


Рис. 13. Реактор крекинга в кипящем слое катализатора:

- 1, 6 – циклоны;
- 2 – катализаторные трубки;
- 3 – регенератор;
- 4, 9 – распределительные решетки; 5 – переточная труба;
- 7 – каталитический реактор;
- 8 – подъемный катализаторопровод

Дымовые газы, проходя через циклон регенератора, освобождаются от унесенных частиц катализатора, который по трубам возвращается в кипящий слой. Регенерированный катализатор опускается в зону катализа по переточным трубам – катализаторопроводам. В нижней части реактора (отпарная зона) отработанный катализатор обрабатывают острым водяным паром для удаления паров нефтепродуктов с его поверхности. Парогазовую смесь продуктов крекинга выводят из верхней части реактора (зона катализа), направляют на разделение и переработку. Время пребывания катализатора в зоне катализа составляет от 1,5 до 6,0 мин.

В зависимости от вида сырья и типа катализатора выход бензина составляет до 50%, газов C_1-C_4 – 16–22%, кокса – до 8% и крекинг-остатка – до 20%.

К недостаткам реакторов кипящего слоя относится их гидродинамический режим, близкий к режиму полного смешения, что снижает скорость процесса. Для устранения этого недостатка проектируют реакторы с секционированным взвешенным слоем катализатора; процесс происходит ступенчато при противотоке парогазовой смеси и мелкозернистого катализатора. В секционированных реакторах интенсивность процессов крекинга и регенерации резко возрастает.

При каталитическом крекинге октановое число крекинг-бензина составляет 78–85. Для получения высококачественных бензинов с высоким октановым числом, а также индивидуальных аренов применяют риформинг. Исходным продуктом риформинга служат низкооктановые бензины термического и каталитического крекинга.

Каталитический риформинг осуществляют в водородсодержащей среде при участии бифункциональных алюмомолибденовых ($MoO + Al_2O_3$) или платиновых катализаторов, нанесенных на

активные алюмосиликатные или оксидные носители. На катализаторах риформинга происходят одновременно реакции дегидрирования – циклогексанов в арены, алканов в алкены; дегидроциклизации нормальных алканов в ароматические арены; изомеризации нормальных алканов в изоалканы. Воздействие водорода препятствует коксообразованию, и длительность работы катализаторов возрастает до нескольких месяцев. Водород насыщает алкены и гидрирует сернистые соединения, что способствует стабильности и обессериванию получаемого бензина. В результате риформинга образуется водородсодержащий газ, циркулирующий в системе, и жидкая фракция, которая используется как высококачественное топливо для двигателей или как высокооктановая добавка (октановое число ≈ 95) к автомобильным бензинам. Из жидкофазного продукта риформинга выделяют также арены.

Различают несколько видов риформинга – в частности платформинг и гидроформинг.

Платформинг производят в фильтрующем слое платинового катализатора, нанесенного на фторированный оксид алюминия, при 480–510°C и давлении водорода 2–4 МПа.

Гидроформинг ведут в кипящем слое алюмомолибденового катализатора под давлением водородсодержащего газа 1,7–1,9 МПа.

К гидрогенизационным каталитическим процессам нефтепереработки относятся также гидрокрекинг и гидроочистка нефтяных фракций. Гидрокрекинг – процесс деструктивного гидрирования тяжелых нефтяных фракций с насыщением продуктов расщепления водородом. Продукты гидрокрекинга – бензин, реактивное и дизельное топливо, не содержащие сернистых и азотистых соединений, а также алкенов. Процесс ведут в две стадии: на первой гидрокрекинг происходит на катализаторах, устойчивых к действию сернистых соединений, – алюмокобальтмолибденовых катализаторах, на которых происходит гидрооблагораживание сырья (гидрирование сернистых и азотистых соединений) и его частичный крекинг. На второй стадии на катализаторах, содержащих металлы VI и VIII групп (Co, Ni, W, Pt), нанесенных на алюмосиликатные носители, происходят глубокие превращения углеводородов и их насыщение водородом. Гидроочистка служит основным, наиболее эффективным способом очистки нефтепродуктов.

Нефтепродукты, полученные прямой гонкой и крекингом, содержат примеси, недопустимые в условиях эксплуатации моторных топлив и смазочных масел: алкены, сернистые, кислородные

и азотистые соединения. Эти примеси – причина нестабильности свойств нефтепродуктов, полимеризации и окисления углеводородов с образование осадков, нагара в цилиндрах двигателей, коррозии их металлических частей. Очистка нефтепродуктов – необходимая, завершающая стадия их производства. Применяют химические и химико-физические методы очистки – обработка щелочами и серной кислотой, гидроочистка, абсорбция, адсорбция.

Очистка щелочами (NaOH) применяется для удаления кислых и сернистых соединений – нафтеновых и жирных кислот, сероводорода.

Сернокислотную очистку нефтепродуктов производят концентрированной (90–93%-ной) серной кислотой с целью удаления алкенов, смолистых, азотистых и сернистых соединений. В результате очистки образуются большие количества отходов – «кислого гудрона», который трудно утилизировать. К тому же, используется громоздкая аппаратура, требуются большие количества реагента – серной кислоты.

Наибольшее распространение получила гидроочистка, основанная на гидрировании нефтепродуктов при участии селективных катализаторов (алюмокобальтмолибденовых или алюмоникельмолибденовых) при температуре 350–400°C и давлении 3–4 МПа. В этих условиях происходит гидрирование соединений серы, азота и кислорода с образованием очищенных углеводородов и продуктов гидрирования, легко удаляемых в газовую фазу – сероводорода, аммиака, паров воды. Одновременно гидрируются ненасыщенные углеводороды – алкены и диены – с образованием стабильных соединений – алканов. Применение гидроочистки позволяет использовать для переработки высокосернистые нефти.

Абсорбционные методы основаны на избирательном растворении вредных примесей с помощью селективных растворителей – нитробензола, дихлорэтилового эфира, фурфурола и др. Регенерация растворителей производится их перегонкой. Очистка с помощью избирательных растворителей наиболее широко применяется для смазочных масел.

Адсорбционные методы заключаются в смешении нефтепродуктов с адсорбентами, состоящими из оксидов кремния, алюминия и других металлов, «отбеливающими» глинами, бокситами, силикагелем, синтетическими цеолитами; на поверхности адсорбентов сорбируются примеси – соединения серы, азота, полициклические соединения, смолы, диалкены, а также остаточные ком-

поненты предыдущих ступеней очистки – растворители, кислый гудрон и др. Очистку производят в адсорберах колонного типа при противоточном движении адсорбента и нагретой очищаемой фракции. Этот метод применяется в основном как завершающая стадия очистки нефтепродуктов, в частности масел, так как адсорбция обеспечивает высокую степень очистки.

2.7. Газообразное топливо

К газообразному топливу относятся природный газ, попутные газы нефтедобычи, заводские углеводородные газы нефтепереработки, а также коксовый и генераторный газ. Природные газы состоят главным образом из метана и небольших количеств других алканов, тогда как состав попутных нефтяных газов и особенно газов переработки нефти разнообразен.

Природный газ – высококачественное топливо; он сгорает практически полностью без образования дыма и токсичных веществ при высоком КПД топливных устройств. Он транспортируется по магистральным газопроводам и хранится в сжиженном состоянии в компактных емкостях. Стоимость добычи природного газа составляет всего 10% от стоимости добычи угля. Природный газ служит топливом на ТЭС, в промышленности и в быту. Он представляет собой ценнейшее сырье химической промышленности, в том числе является исходным реагентом в производстве аммиака, метанола, водорода и органических полупродуктов.

Попутные газы нефтедобычи и в особенности газы нефтепереработки, содержащие много алкенов, служат незаменимым, наиболее дешевым сырьем для промышленности органического синтеза и для развивающейся промышленности микробиологического синтеза. Сжиженные алкены, полученные разделением попутных газов и газов нефтепереработки (пропан, бутан), являются высококачественным топливом для автомобильных двигателей, менее опасным для атмосферы, чем бензин.

Газообразное топливо после подготовки передается потребителю, а углеводородное химическое сырье помимо подготовки подвергается разделению на компоненты. Подготовка газа заключается в отделении от него конденсата («газового бензина»), осушке, удалении тяжелых алканов и сернистых соединений. Осушку можно вести адсорбционным методом, применяя твердые поглотители влаги – силикагели, алюмосиликаты. Очистка от сер-

нистых соединений необходима во избежание отравления катализаторов при переработке углеводородного сырья в химической промышленности. Для очистки газов от сернистых соединений чаще всего применяют абсорбционный метод этаноламиновой очистки, осуществляемой по циклической схеме.

Разделение углеводородного сырья на фракции или компоненты необходимо для дальнейшей переработки в органические полупродукты – спирты, кетоны, альдегиды, кислоты и др.; оно необходимо также для получения автомобильного топлива. Методы разделения зависят от состава газа (газа термического крекинга, каталитического крекинга и др.) и основаны на сочетании физико-химических процессов ректификации, абсорбции, адсорбции и конденсации путем глубокого охлаждения. Подготовку природного газа совместно с конденсатом, а также разделение газов на компоненты осуществляют комплексно на автоматизированных блочно-комплектных установках.

После подготовки газы передают потребителям на любые расстояния с помощью магистральных газопроводов и сопутствующего им оборудования – насосных и компрессорных станций в блочно-комплектном исполнении, газотурбинных агрегатов и др.

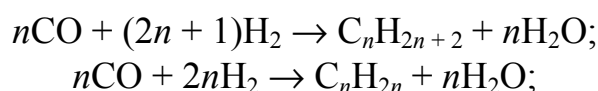
3. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

Органический синтез на основе оксида углерода и водорода получил широкое промышленное развитие.

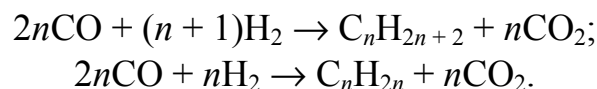
Каталитический синтез углеводородов из CO и H₂ впервые осуществлен П. Сабатье, синтезировавшим CH₄ на никелевом катализаторе, и Е. И. Орловым, получившим этилен на железопалладиевом катализаторе, нанесенном на кокс.

Из оксида углерода и водорода термодинамически возможно образование углеводородов любых молекулярной массы, типа и строения. Из CO и H₂ синтезированы углеводородные смеси широкого фракционного состава (от C₁ до C₃₀, редко до C₁₀₀ и выше), включающие в себя алканы и алкены.

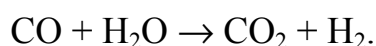
Синтез алканов и алкенов из CO и H₂ на кобальтовых катализаторах в общем виде может быть представлен уравнениями реакций:



на железном катализаторе – уравнениями:



Образование CO₂ на железных катализаторах обусловлено реакцией



Ф. Фишером и Г. Тропшем было обнаружено, что при катализе оксидами некоторых металлов получается смесь углеводородов и кислородсодержащих соединений, в том числе метанола. Добавление щелочей к оксидным катализаторам ведет к образованию высших спиртов, среди которых преобладает изобутанол:



Таким образом, синтезы из оксида углерода и водорода протекают в различных направлениях в зависимости от применяемых катализаторов и рабочих условий. Так, на никелевых катализаторах при давлении 0,1 МПа и температурах 160–200°C образуются

алканы и алкены с числом углеродных атомов более двух, а выше 200°C – главным образом метан. На кобальтовых катализаторах при давлениях 0,1–1,0 МПа и температурах 170–200°C получают алканы и алкены, причем преимущественно алканы линейного строения. На железных катализаторах при 2–3 МПа и 200–250°C образуются смеси алканов и алкенов в основном разветвленного строения, а также кислородсодержащие соединения. На рутениевых катализаторах при высоких давлениях (50–150 МПа) и температуре 100–120°C получают высокомолекулярные алканы (с молекулярной массой до $2 \cdot 10^5$ и более).

Следует отметить, что термодинамическая вероятность и экспериментальные возможности синтеза из СО и Н₂ различных кислородсодержащих соединений расширяются, если брать смеси СО + Н₂О; СО₂ + Н₂; С₃О₂ + Н₂, использовать вводимые извне инициаторы, специальные реакционные среды, активные и комплексообразующие растворители, применять более высокие давления (до 1000 МПа).

Впервые синтез Фишера – Тропша был реализован в Германии в 1936 г. с целью получения синтина (синтетического бензина).

На основе смесей оксида углерода и водорода в промышленном масштабе производят такие крупнотоннажные продукты, как метанол, жидкие алифатические углеводороды и метан.

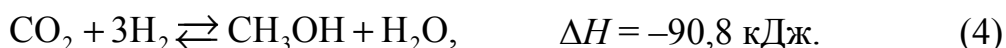
3.1. Синтез метанола

Метанол по значению и масштабам производства является одним из важнейших многотоннажных продуктов, выпускаемых современной химической промышленностью. Он широко применяется для получения пластических масс, синтетических волокон, синтетического каучука, в качестве растворителя и т. п.

Области применения метанола все расширяются: он является, в частности, перспективным продуктом для транспортирования энергии на дальние расстояния, возможным компонентом автомобильных бензинов, сырьем для микробиологического синтеза и т. д.

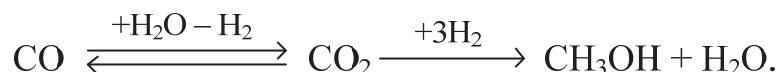
Метанол получают различными методами, отличающимися исходным сырьем, способами его переработки в технологический газ, а также условиями проведения синтеза. Основным источником сырья в настоящее время является природный газ.

Синтез метанола основан на обратимых реакциях, описываемых уравнениями:



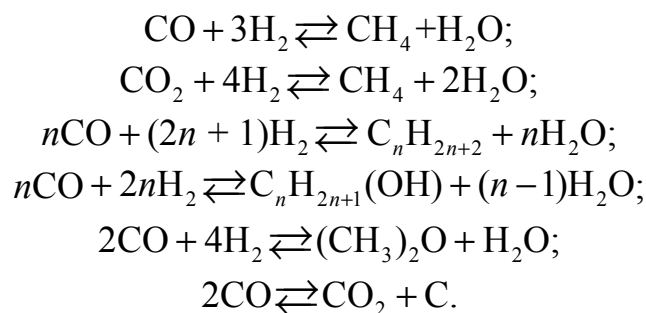
Реакции (3) и (4) экзотермичны и протекают с уменьшением объема. Из этого следует, что для достижения максимальных значений выхода метанола и степени превращения синтез-газа необходимо проведение процесса при низких температурах и высоких давлениях.

Группой исследователей института нефтехимического синтеза РАН экспериментально доказан механизм синтеза метанола из оксидов углерода, согласно которому на оксидных катализаторах (медь-цинк-алюминиевом и цинк-хромовом) метанол образуется из диоксида углерода, присутствующего в исходном газе или образующегося при конверсии оксида углерода водяным паром. Синтез метанола из CO и H₂ отражается схемой



Следовательно, «прямой» синтез метанола из диоксида углерода и водорода является основным путем его образования.

Содержание метанола в газовой смеси растет с повышением давления и снижением температуры. Однако для увеличения скорости реакции необходимо повышение температуры. Выбирая оптимальный температурный режим, следует учитывать образование побочных соединений: метана, высших спиртов, кислот, альдегидов, кетонов и эфиров:



Эти реакции обуславливают бесполезный расход синтез-газа и удорожают очистку метанола.

Применяемый для синтеза метанола катализатор должен обладать высокой селективностью, т. е. максимально ускорять образование метанола при одновременном подавлении побочных реакций. Для синтеза метанола предложено много катализаторов.

Лучшими оказались катализаторы, основным компонентом которых является оксид цинка или медь.

На первых крупнотоннажных установках процесс осуществлялся при давлении примерно 30 МПа на цинк-хромовом катализаторе. В последующие годы получили широкое распространение схемы синтеза при пониженном давлении на низкотемпературных медьсодержащих катализаторах.

Катализаторы синтеза метанола чувствительны к каталитическим ядам, поэтому первой стадией процесса является очистка газа от сернистых соединений. Сернистые соединения отравляют цинк-хромовые катализаторы обратимо, а медьсодержащие катализаторы – необратимо. Необходима также тщательная очистка газа от карбонила железа, который образуется в результате взаимодействия оксида углерода с железом аппаратуры. На катализаторе карбонил железа разлагается с выделением элементного железа, что способствует образованию метана.

Интервал оптимальных температур, соответствующих наибольшему выходу продукта, определяется активностью катализатора, объемной скоростью газовой смеси и давлением. Процессы низкого давления (5–10 МПа) на медьсодержащих катализаторах осуществляют при температурах 220–280°C. Для цинк-хромового катализатора характерны более высокие давления (20–30 МПа) и температуры (350–400°C).

Максимальное давление, применяемое в промышленных синтезах, составляет 40 МПа. Выше этого давления ускоряются побочные реакции и, кроме того, увеличение затрат на компрессию газа ухудшает экономические показатели процесса. В синтезах низкого давления повышение давления ограничено термической стабильностью медных катализаторов.

С возрастанием объемной скорости газа выход метанола падает. Это справедливо для синтеза при высоком и низком давлениях. Такая закономерность основана на том, что с увеличением объемной скорости уменьшается время контакта газа с катализатором и, следовательно, концентрация метанола в газе, выходящем из реактора. С ростом объемной скорости подачи сырья содержание метанола в газе снижается, однако из-за большего объема газа, проходящего в единицу времени через тот же объем катализатора, производительность последнего увеличивается. На практике процесс синтеза осуществляют при объемных скоростях 20 000–40 000 ч⁻¹.

Степень превращения синтез-газа за один его проход через реактор ограничена положением равновесия реакции образования CH_3OH из CO и H_2 и допустимым перепадом температуры по слою катализатора при адиабатическом режиме процесса. Степень превращения CO за проход составляет 15–50%, при этом в контактных газах содержится только примерно 4% CH_3OH . Для возможно более полной переработки синтез-газа необходимо его возвращение в цикл после выделения метанола и воды.

При циркуляции в синтез-газе накапливаются инертные примеси (метан, азот, аргон), и их концентрацию регулируют частичной отдувкой газа.

Увеличение содержания инертных компонентов в газе равнозначно уменьшению парциального давления реагирующих веществ, что снижает производительность катализатора. Состав газовой смеси существенно влияет на степень превращения сырья и производительность катализатора. В промышленных условиях всегда работают с некоторым избытком водорода; максимальная производительность наблюдается при молярном отношении $\text{H}_2 : \text{CO} = 4$, на практике поддерживают отношение 2,15–2,25.

3.2. Схемы производства метанола

Технологический процесс получения метанола из оксида углерода и водорода включает в себя ряд операций, обязательных для любой технологической схемы синтеза. Газ предварительно очищается от карбонила железа, сернистых соединений, подогревается до температуры начала реакции и поступает в реактор синтеза метанола. По выходу из зоны катализа из газов выделяется образовавшийся метанол, что достигается охлаждением смеси, которая затем сжимается до давления синтеза и возвращается в процесс (рис. 14).

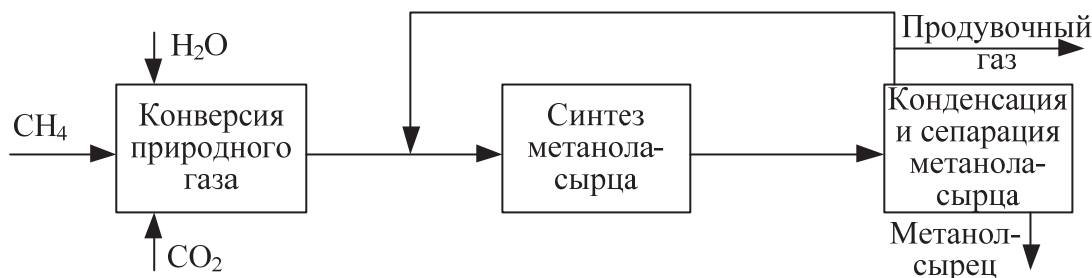


Рис. 14. Структурная схема синтеза метанола

Схемы различаются аппаратным оформлением главным образом стадии синтеза, включающей основной аппарат – колонну синтеза и теплообменник.

Рассмотрим схему, приведенную на рис. 15.

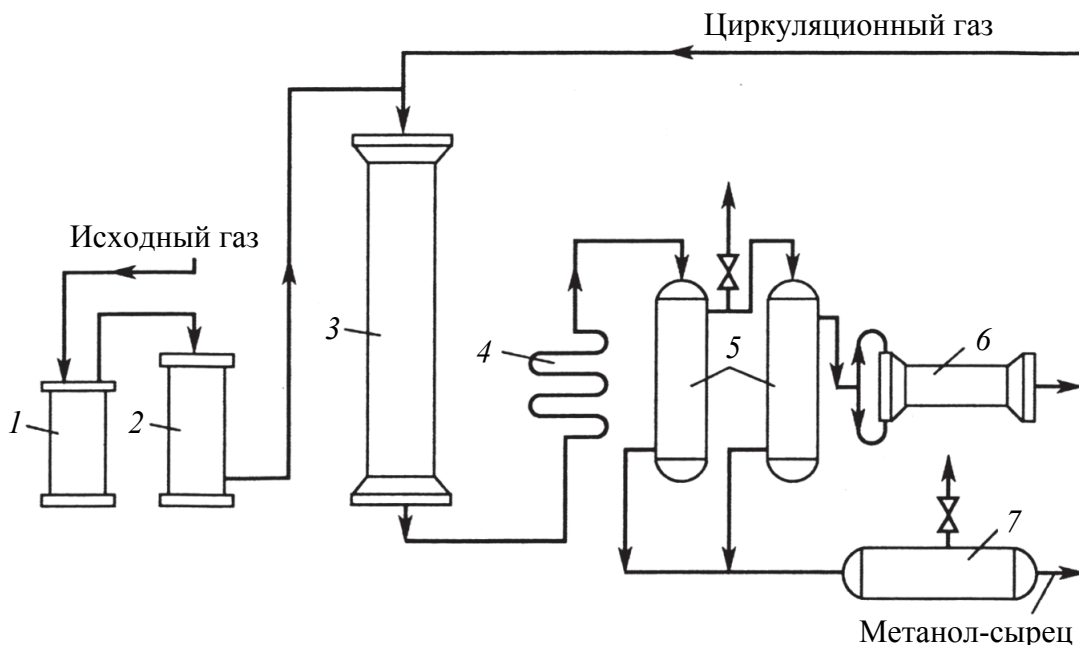


Рис. 15. Схема агрегата синтеза с совмещенной насадкой колонны:

- 1, 2 – фильтры (масляный и угольный); 3 – колонна синтеза;
4 – холодильник-конденсатор; 5 – сепараторы;
6 – компрессор; 7 – сборник

Сжатый до 32 МПа синтез-газ проходит очистку в масляном 1 и угольном 2 фильтрах, после чего смешивается с циркуляционным газом. Смешанный газ, пройдя кольцевой зазор между каталитической коробкой и корпусом колонны синтеза 3, поступает в межтрубное пространство теплообменника, расположенного в нижней части колонны (рис. 16).

В теплообменнике 1 газ нагревается до 330–340°C и по центральной трубе, в которой размещен электроподогреватель 3, поступает в верхнюю часть колонны и проходит последовательно пять слоев катализатора 4. После каждого слоя катализатора, кроме последнего, в колонну вводят определенное количество холодного циркуляционного газа 2 для поддержания необходимой температуры. После пятого слоя катализатора газ направляется в теплообменник, где охлаждается с 300–385 до 130°C, а затем в холодильник-конденсатор типа «труба в трубе» 4 (см. рис. 15).

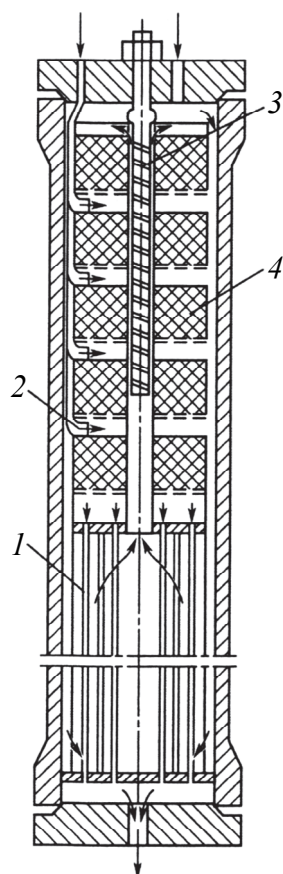


Рис. 16. Колонна синтеза метанола:
 1 – теплообменник; 2 – холодный байпас;
 3 – электроподогреватель; 4 – катализатор

Здесь газ охлаждается до $30\text{--}35^{\circ}\text{C}$, и продукты синтеза конденсируются. Метанол-сырец отделяют в сепараторе 5, направляют в сборник 7 и выводят на ректификацию. Газ проходит второй сепаратор 5 для выделения капель метанола, компримируется до давления синтеза турбоциркуляционным компрессором 6 и возвращается на синтез. Продувочные газы выводят перед компрессором и вместе с танковыми газами используют в качестве топлива.

Размещение теплообменника внутри корпуса колонны значительно снижает теплотери в окружающую среду, что улучшает условия автотермичной работы агрегата, исключает наличие горячих трубопроводов, т. е. делает эксплуатацию более безопасной, и снижает общие капиталовложения. Кроме того, вследствие сокращения длины трубопроводов снижается сопротивление системы, что позволяет использовать турбоциркуляционные компрессоры вместо поршневых.

Процесс производства метанола при низком давлении включает в себя те же стадии, но имеет некоторые особенности. Рассмотрим схему агрегата синтеза метанола при 5 МПа из природного газа мощностью 300 тыс. т/год (рис. 17).

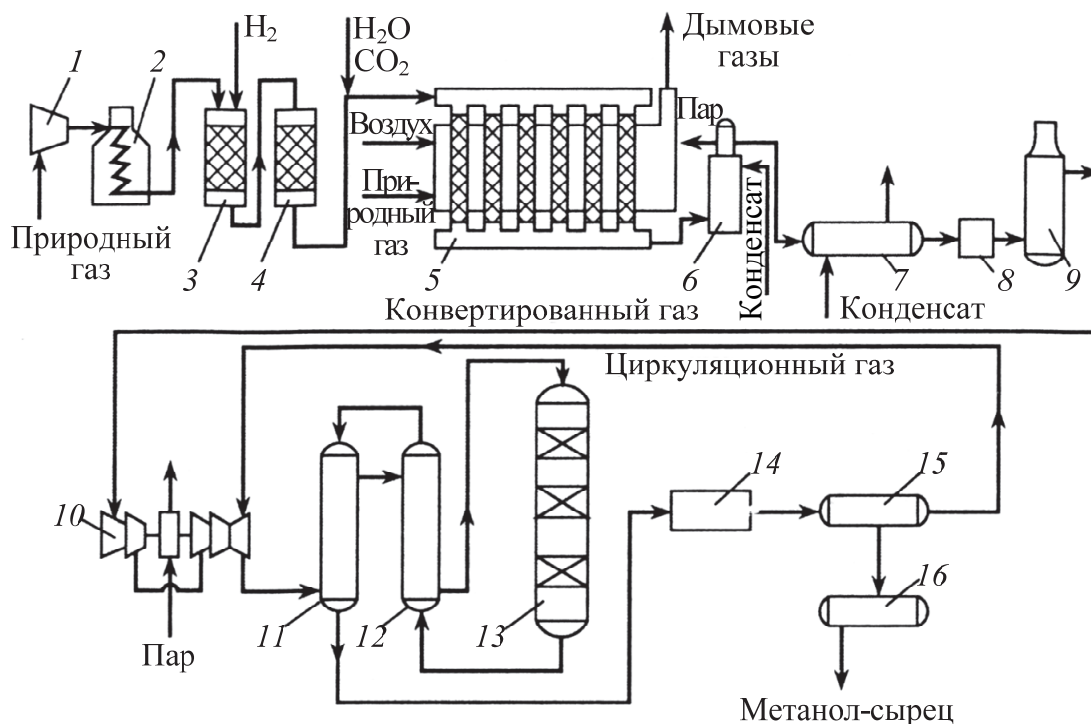


Рис. 17. Схема производства метанола при давлении 5 МПа:
 1, 10 – турбокомпрессоры; 2 – подогреватель природного газа;
 3 – реактор гидрирования сернистых соединений; 4 – адсорбер;
 5 – трубчатый конвертор; 6 – котел-утилизатор; 7, 11, 12 – теплообменники;
 8, 14 – холодильники-конденсаторы; 9, 15 – сепараторы;
 13 – колонна синтеза; 16 – сборник

Природный газ сжимается турбокомпрессором 1 до давления 3 МПа, подогревается в подогревателе 2 сжигаемым в межтрубном пространстве природным газом и направляется на сероочистку в реактор гидрирования сернистых соединений 3 в адсорбер 4, где последовательно осуществляется каталитическое гидрирование органических соединений серы и поглощение образующегося сероводорода адсорбентом на основе оксида цинка. После этого газ смешивается с водяным паром и диоксидом углерода в соотношении $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 1 : 3,3 : 0,24$. Смесь направляют в трубчатый конвертор 5, где на никелевом катализаторе происходит пароуглекислотная конверсия при 850–870°C.

Теплоту, необходимую для конверсии, получают при сжигании природного газа в специальных горелках. Конвертированный газ поступает в котел-утилизатор 6, где охлаждается до 280–290°C. Затем теплоту газа используют в теплообменнике 7 для подогрева питательной воды, направляемой в котел-утилизатор. Пройдя воздушный холодильник-конденсатор 8 и сепаратор 9, газ охлаждается до 35–40°C. Охлажденный конвертированный газ сжимают до 5 МПа в турбокомпрессоре 10, смешивают с циркуляционным газом и подают в теплообменники 11, 12, где он нагревается до 220–230°C. Нагретая газовая смесь поступает в колонну синтеза 13, температурный режим в которой регулируют холодными байпасами. Теплоту реакционной смеси используют в теплообменниках 11, 12 для подогрева поступающего в колонну газа. Далее газовая смесь охлаждается в холодильнике-конденсаторе 14, сконденсировавшийся метанол-сырец отделяется в сепараторе 15 и поступает в сборник 16. Циркуляционный газ возвращают на синтез, продувочные и танковые газы передают на сжигание в трубчатую печь. Вследствие снижения температуры синтеза при низком давлении процесс осуществляется в условиях, близких к равновесию, что позволяет увеличить производительность агрегата.

Конструкция и изготовление реакторов для проведения процесса при низком давлении (рис. 18) проще благодаря более мягким условиям синтеза.

Применяют реакторы как шахтные, так и трубчатые. В реакторах для синтеза при низком давлении особое внимание уделяют теплосъему, так как медьсодержащие катализаторы по сравнению с цинк-хромовыми значительно более чувствительны к колебаниям температуры. В шахтных реакторах температурный режим регулируют байпасами, холодный газ вводят через специальные распределительные устройства.

В трубчатых реакторах катализатор находится в трубках, охлаждаемых кипящей водой. Температуру катализатора поддерживают постоянной

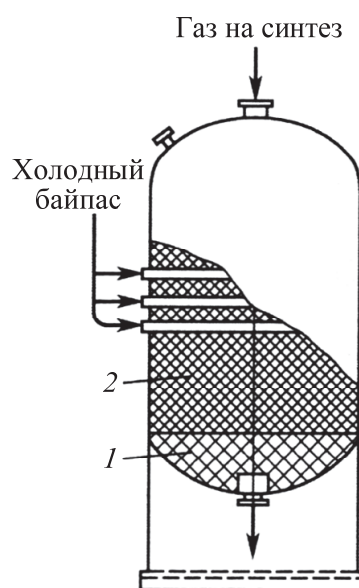


Рис. 18. Колонна синтеза метанола при его производстве:

1 – колосниковые решетки;
2 – катализатор

по всей длине реактора регуляторами давления, причем перегревы катализатора исключены. Выгрузка отработанного катализатора протекает тоже достаточно просто – снятием колосниковых решеток. Диаметр реакторов достигает 6 м при длине 8–16 м.

3.3. Новые направления в развитии производства метанола

В последние годы области использования метанола необычайно расширились. Непрерывно растет число продуктов, для получения которых в качестве сырья используется метанол. Производство формалина, карбамидных смол, уксусной кислоты, синтетических каучуков, химических средств защиты растений, поливинилового спирта и ацеталей, антифризов, денатурирующих добавок – вот далеко не полный перечень областей использования метанола. Значительно возрос интерес к метанолу как к важному и экономически эффективному сырью для получения водорода и синтез-газа, которые широко применяют в металлургии, производстве аммиака, процессе обессеривания нефтепродуктов.

Существенно расширяется использование метанола для получения уксусной кислоты, очистки сточных вод от вредных соединений азота, для производства кормового белка. В последнее время предполагают, что метанол найдет широкое применение в качестве источника энергии, газового топлива для тепловых электростанций, моторного топлива и как компонент автомобильных бензинов. Благодаря добавке метанола улучшаются антидетонационные свойства бензина, повышается КПД двигателя и уменьшается содержание вредных веществ в выхлопных газах.

Расширение сферы применения метанола требует энергичных мер по совершенствованию его производства. Можно выделить несколько основных направлений: укрупнение мощности единичного оборудования, использование бесконверсионной переработки синтез-газа, комбинирование синтеза метанола с производством других продуктов азотной промышленности, применение центробежных компрессоров. Надежность работы центробежных компрессоров как наиболее сложного и ответственного машинного оборудования технологической линии является в то же время критерием надежности и стабильности работы агрегата синтеза в целом.

4. ОСНОВЫ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИИ, ЕЕ ЗНАЧЕНИЕ И СУЩНОСТЬ

Одним из наиболее действенных средств повышения эффективности потребления топлива в народном хозяйстве является переход к комплексным энерготехнологическим методам использования топлива, к извлечению всех ценных его составляющих при обязательном комбинировании энергетического процесса сжигания части топлива для производства энергоносителя с различного рода технологическими процессами.

Комбинирование энергетического и различных технологических процессов позволяет интенсифицировать все основные процессы, включенные в энерготехнологическую схему, значительно повысить коэффициент использования теплоты топлива, его высокого температурного потенциала, а также с максимальной эффективностью и высоким энергетическим КПД использовать органическую и минеральную (зольную) составные части топлива.

Энерготехнологическое комбинирование и комплексные методы использования топлива обуславливают более эффективное теплоиспользование в крупнотоннажных и энергоемких технологических процессах химической и нефтехимической промышленности, промышленности строительных материалов, черной и цветной металлургии и по своей значимости приобретают широкое межотраслевое значение.

Энерготехнологическими установками называют комплексы энергетических и технологических агрегатов, тесно связанных между собой и состоящих из энергоблока, блока термической переработки топлива, блоков разделения и очистки получаемых продуктов. В таких установках наряду с процессами чисто энергетическими (полное сжигание очищенных от вредных примесей горючего газа и полукокса, преобразование теплоты в работу) осуществляются и процессы технологические (газификация, пиролиз или коксование топлива).

Основным назначением энерготехнологических установок является максимально эффективное комплексное использование топлива как источника получения тепловой и электрической энергии и сырья для химической и нефтехимической промышленности,

металлургии и других отраслей экономики при одновременном предотвращении загрязнения окружающей среды.

По виду топлива, используемого в качестве источника для производства тепловой и электрической энергии, энерготехнологические установки делят на два типа: энерготехнологические на органическом топливе (твердое, жидкое, газообразное) и атомные, в которых органическое топливо используется лишь как сырье для производства химической продукции. Тепловая энергия для термической переработки топлива, а также тепловая и электрическая энергия для энергоснабжения вырабатываются на ядерном горючем. В свою очередь атомные энерготехнологические установки подразделяют на установки, потребляющие ядерное топливо, и установки, вырабатывающие дополнительное ядерное топливо, например плутоний и другие продукты деления.

В широком смысле к энерготехнологическим установкам относятся комплексы, в которых дополнительные технологические процессы переработки топлива радикально влияют на показатели и схему производства тепловой и электрической энергии, а энергетические процессы существенным образом меняют технологические показатели основной продукции.

Разработка эффективных методов комплексного использования топлива неразрывно связана с развитием энерготехнологии.

Энерготехнология – раздел науки, базирующийся на глубоких исследованиях кинетики и механизма соответствующих химических реакций, изучении физических процессов переноса теплоты и вещества при фазовых превращениях в реагирующих системах и на исследовании качественных физико-химических, а также экономических характеристик исходного топлива.

Энерготехнология имеет два главных практических направления. Первым является изыскание путей повышения эффективности использования органической и минеральной частей топлива, применяемого на электростанциях и в промышленной энергетике.

Второе направление – создание интенсивных химико-энерготехнологических методов производства важных видов промышленной продукции (химическое сырье, строительные материалы и т. п.) при потреблении дешевого энергетического топлива, снижении их удельного расхода, а также использовании теплоты химических реакций.

4.1. Энерготехнологические системы использования топлива

Основной энерготехнологической системой повышения эффективности использования составных частей топлива (первое направление энерготехнологии) является так называемая простейшая система, в которой топливо перед сжиганием в котельной топке подвергается в определенных условиях термической переработке с получением высококалорийного газа и ценных жидких продуктов. Простейшая система применима при потреблении большинства твердых, жидких и газообразных видов топлива, однако ее назначение зависит от конкретных условий. Схемы энерготехнологических систем использования различных топлив приведены на рис. 19. Такие простейшие схемы служат для получения жидких смол и газового бензина, содержащих ценные виды химического сырья; высококалорийного газа, содержащего компоненты так называемого сжиженного газа и непредельные углеводороды (олефины) – этилен, пропилен, бутилен; редких и рассеянных элементов: германия, вольфрама, урана, молибдена, тория, ванадия, титана и др.; цементного клинкера и других строительных материалов типа шлаковойлока, шлаковаты и т. п.

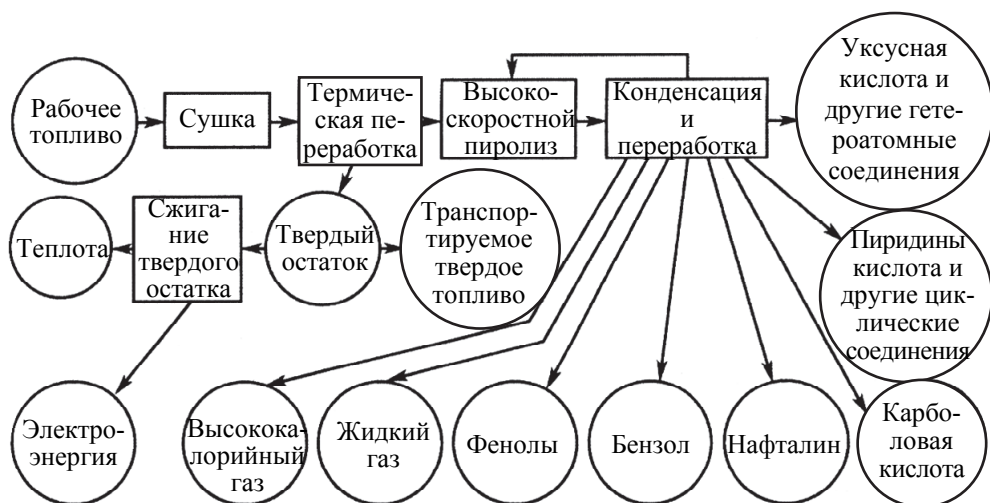
Энерготехнологические системы использования природного газа предусматривают его глубокую переработку с получением газовой серы, этана, гелия и других ценных компонентов.

Сочетание энергетики и технологии позволяет значительно полнее использовать энергию химических реакций и энергоресурсы, повысить качество продукта и производительность энерготехнологических агрегатов.

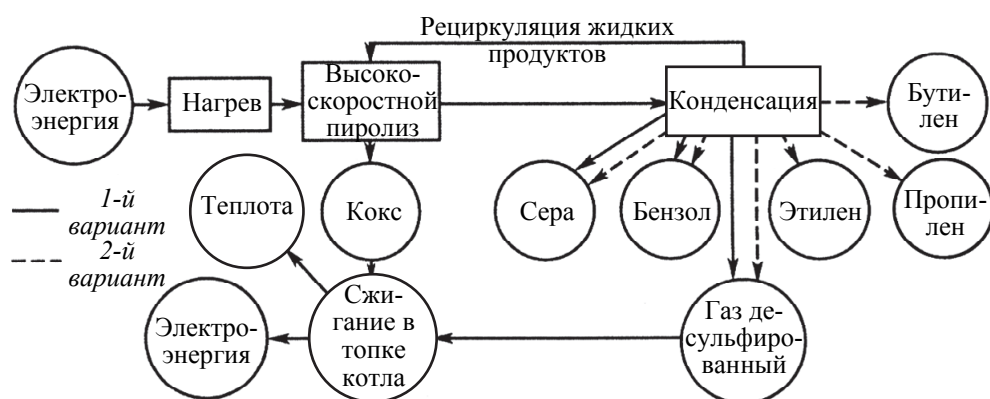
4.2. Энерготехнологические системы использования теплоты химических реакций

В современной химической технологии принципиальное значение имеет создание энерготехнологических процессов и систем, в которых использовалась бы теплота химических реакций.

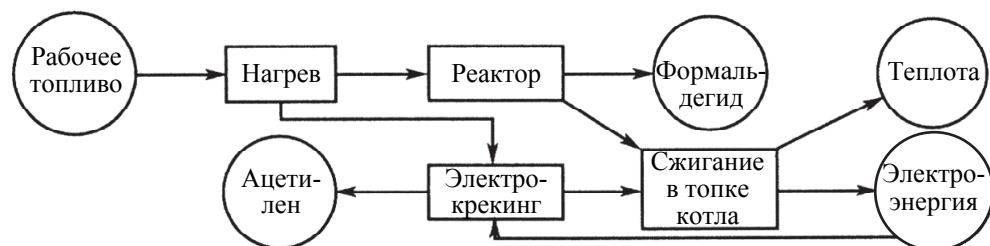
Примером энерготехнологического агрегата может служить агрегат, использующий теплоту каталитического или термического дожигания отходящих газов, содержащих органические примеси, в процессах газофазного окисления углеводородов.



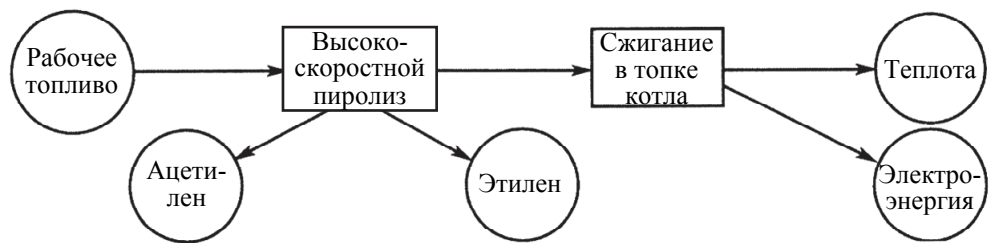
а



б



в



г

Рис. 19. Схемы энерготехнологических систем использования твердых топлив (а), мазута (б) и природного газа (в, г)

На рис. 20 приведена схема энерготехнологического агрегата по производству малеинового ангидрида газозофазным окислением алифатических углеводов (бутанбутиленовая фракция, бутан) кислородом воздуха. Отходящие газы, содержащие примеси органических веществ, газодувкой 1 подают в реактор 2 на каталитическое дожигание. Сюда же воздуходувкой 6 через подогреватель 7 подают необходимое количество воздуха. Теплота, выделяющаяся при дожигании, отводится расплавом солей, охлаждаемым в парогенераторе 3. Пар из парогенератора проходит через газовый теплообменник 4, где перегревается теплотой парогазовой смеси продуктов контактирования, а затем подается на турбину с паровым приводом 5, приводящую в движение вал воздуходувки 6. Воду, поступающую в парогенератор 3, предварительно подогревают во второй секции теплообменника 4. Мятый пар из турбины 5 используют в качестве теплоносителя. Благодаря использованию отходов производства в качестве вторичных энергоресурсов удастся снизить себестоимость малеинового ангидрида на 25%.

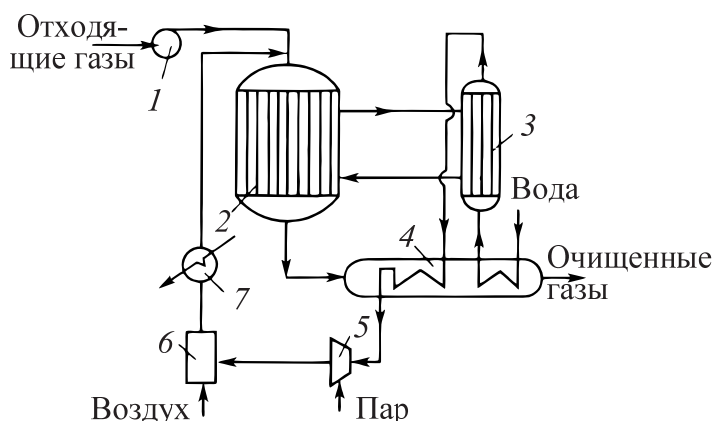


Рис. 20. Схема энерготехнологического агрегата в процессах газозного окисления углеводородов:

Большой эффект достигается при комплексной утилизации энергии газов выжига кокса из катализатора крекинга, разработанной в Институте газа Национальной академии наук Украины. Рассмотрим схему, приведенную на рис. 21. Газы выжига после очистки от пыли в циклонах 3 подаются в каталитический реактор 4 для полного окисления (дожига) оксида углерода. Сюда же из

компрессора 7 поступает воздух, необходимый для дожигания СО и регулирования температуры на входе в газовую турбину 5; температура на входе в турбину достигает 800°С. Газы после турбины направляются в котел-утилизатор 9.

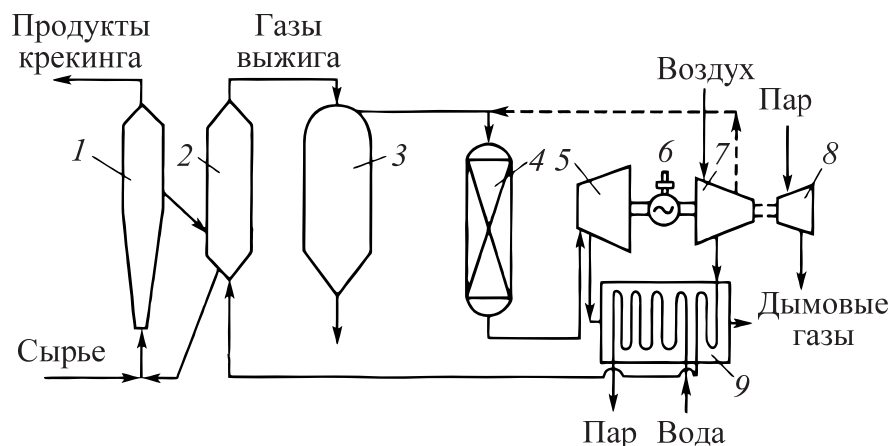


Рис. 21. Схема использования энергии газов регенерации катализатора установки каталитического крекинга:

- 1 – реактор каталитического крекинга; 2 – реактор-регенератор;
- 3 – система циклонов; 4 – каталитический реактор дожигания СО;
- 5 – газовая турбина; 6 – мотор-генератор; 7 – компрессор;
- 8 – пусковая паровая турбина; 9 – котел-утилизатор

Новым эффективным энергосберегающим способом очистки промышленных газовых выбросов является нестационарный способ каталитического обезвреживания отходящих газов. Очистка проводится в реакторе с неподвижным слоем катализатора при периодическом изменении направления подачи реакционной смеси с произвольной начальной температурой. Часть теплоты, выделившейся в результате реакции, задерживается в центральной части реактора, а его торцевые участки работают как регенеративные теплообменники. В слое катализатора достигаются сколь угодно высокие температуры (в пределах термостойкости катализатора) при малых содержаниях горючих компонентов. Подобная организация процесса позволяет отказаться от рекуперативных теплообменников предварительного подогрева газов.

Намечается тенденция более полно использовать теплоту химических реакций и продуктовых потоков в производстве винилхлорида, а продукты пиролиза направлять для выработки пара в промышленные котельные. Большой интерес представляет создание энерго-технологических агрегатов в производстве полиэтилена высокой

плотности. Здесь благодаря ВЭР будет вырабатываться тепловая энергия, осуществляться теплоснабжение сторонних потребителей, что позволит сэкономить дефицитное органическое топливо.

Совмещение в общем тракте транспортировки жидкого газа и электроэнергии (в условиях гиперпроводимости или сверхпроводимости) даст возможность создания сверхмощной магистрали для транспорта энергии, заменяющей более десяти новейших линий электропередачи.

В сжиженном виде водород имеет вязкость, примерно в 40 раз меньшую вязкости нефти, что позволяет транспортировать по трубопроводу поперечного сечения $0,5 \text{ м}^2$ 84,5 млн. м^3 жидкого водорода в год. Все это позволяет создать сравнительно компактное техническое сооружение.

Водород и оксид углерода, обладающие одновременно ценными свойствами энергоносителей и химического сырья, используются для создания и развития новых технологических процессов и водородной энергетики.

Глубокий холод жидких водорода и оксида углерода используют для сжижения воздуха с последующим его разделением на кислород и азот. Такой подход устраняет традиционный расход электроэнергии на получение соответствующего количества кислорода и азота, и тем самым значительная часть энергии, израсходованная на сжижение газов в районе залегания углей, будет возвращена в район ее наибольшего дефицита.

Определенную часть водорода расходуют в качестве автомобильного, авиационного и ракетного топлива, топлива турбин и магнито-гидродинамических (МГД) генераторов. Запас топлива в виде жидкого водорода в 3–4 раза меньше по массе, чем традиционного, что в 2,5 раза увеличивает полезную грузоподъемность или соответственно дальность полета самолета.

Низкопотенциальный холод используют в холодильной промышленности для интенсификации теплообменных процессов и создания новых безводных процессов охлаждения на производствах.

Азот, получаемый при разделении воздуха, вместе с водородом и оксидом углерода может быть направлен на синтез соединений связанного азота. В результате будет высвобожден расходующийся для этого природный газ.

Водород с оксидом углерода в соотношении по объему 2 : 1 может быть направлен на получение метанола с производством на его базе разнообразных химических продуктов.

Водород используют для превращения тяжелых остатков от перегонки нефти (мазотов) в светлое моторное топливо, а также для обессеривания (гидроочистки) моторного топлива, часть водорода – в коммунально-бытовом газоснабжении.

Кислород может применяться для традиционной интенсификации процессов в доменном, конверторном и других производствах черной и цветной металлургии.

Водород и оксид углерода как идеальные газы-восстановители могут заменить в доменном производстве и цветной металлургии вдуваемый в доменные печи природный газ, возможно также их применение для прямого восстановления руд.

4.3. Атомные энерготехнологические установки

За рубежом уделяется большое внимание разработке схем атомных энерготехнологических установок для ряда энергоемких производств на базе теплоты высокотемпературных ядерных реакторов, а также схем атомных станций дальнего теплоснабжения.

На базе ядерного реактора с температурой гелия 950–1000°С могут быть созданы атомные энерготехнологические установки по производству водорода, синтез-газа, метанола и др., а также для комплексного теплоэнергоснабжения предприятий химической промышленности суммарной тепловой мощностью в десятки тепловых гигаватт. Перспектива создания атомных станций дальнего теплоснабжения и атомных маневренных установок с регенерацией энергоносителя на базе высокотемпературного ядерного реактора с гелиевым охлаждением также существенно увеличивает возможные масштабы этого энергоносителя.

В химической промышленности наибольший интерес представляет использование теплоты высокотемпературных ядерных реакторов с гелиевым охлаждением в крупнотоннажных производствах аммиака и метанола (рис. 22).

Водород высокой чистоты после смешения его с азотом из хвостовых газов производства азотной кислоты используется как сырье для производства аммиака.

Азотоводородная смесь сжимается до 32,0 МПа в турбокомпрессоре 8 с приводом от паровой турбины 9. Непродиффундировавшие газы после третьего диффузионного аппарата используются как сырье для производства метанола. В реакторе 12 эти газы

подвергаются среднетемпературной конверсии оксида углерода, после чего из газовой смеси выделяют водород в четвертом диффузионном аппарате.

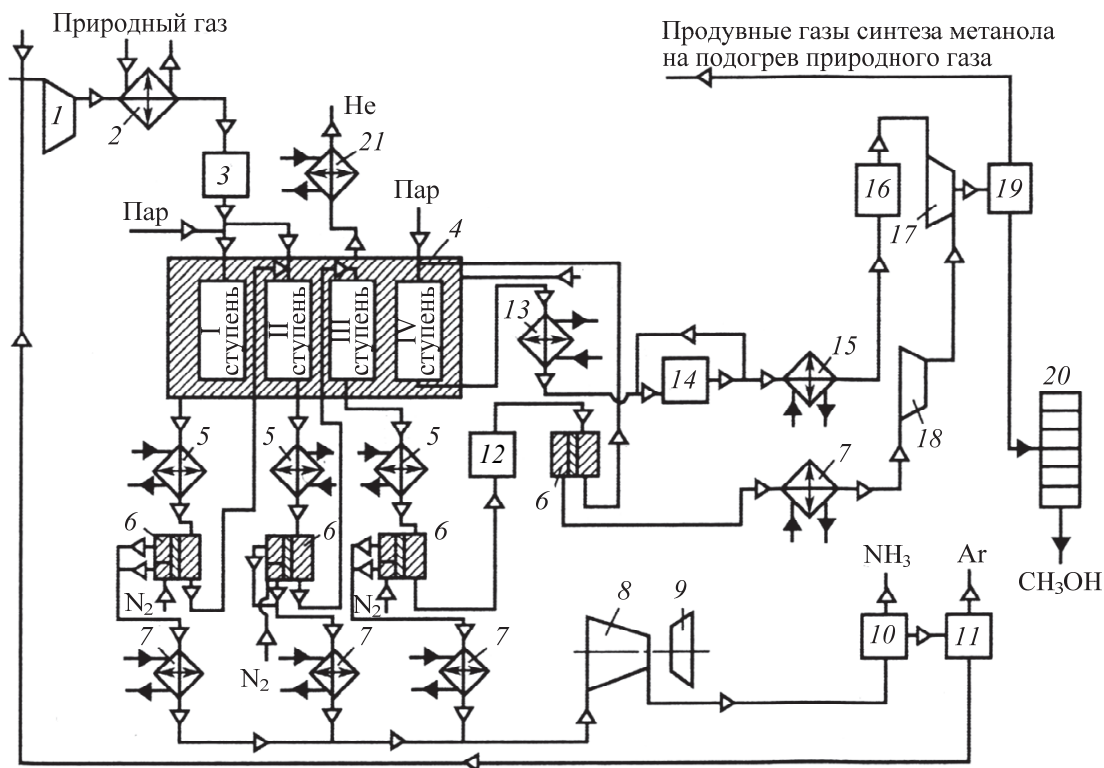


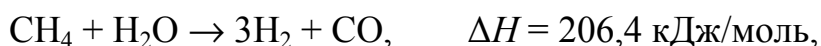
Рис. 22. Принципиальная схема производства аммиака из метанола с диффузионным выделением водорода на стадии конверсии метана:
 1 – компрессор природного газа; 2 – подогреватель; 3 – сероочистка;
 4 – трубчатая печь; 5, 7, 13, 15, 21 – котлы-утилизаторы; 6 – диффузионные аппараты; 8 – турбокомпрессор; 9 – турбина; 10 – установка синтеза аммиака; 11 – установка разделения продувочных газов; 12, 14 – установка конверсии СО; 16 – установка пропиленкарбонатной очистки; 17, 18 – компрессоры; 19 – агрегат синтеза метанола; 20 – колонна для укрепления метанола

Непродиффундировавшие газы после четвертого диффузионного аппарата подвергаются конверсии оставшегося метана в IV ступени трубчатой печи. Удаление водорода и дозировка пара перед конверсией метана способствуют более глубокому течению реакции и уменьшению концентрации инертных, в частности остаточного метана в свежем газе производства метанола. Конвертированный газ после IV ступени трубчатой печи охлаждается в котле-утилизаторе 13 до температуры 650°C , после чего часть его подвергается среднетемпературной конверсии оксида углерода.

Газовая смесь проходит затем пропиленкарбонатную очистку до содержания диоксида углерода в газе не более 6%. Водород из четвертого диффузионного аппарата сжимается компрессором 18, а газовая смесь – компрессором 17 до давления 5,0–10,0 МПа и после смешения направляются в агрегат синтеза метанола 19.

Продувочные газы синтеза метанола частично используются в качестве топлива в подогревателе природного газа, а частично возвращаются в трубчатую печь конверсии метана. Метанол-сырец укрепляется в ректификационной колонне 20. Метанол-ректификат используется в качестве продукта.

Необходимый для проведения технологических процессов энергетический пар давлением 10,4 МПа получают в системе котлов-утилизаторов технологических газов, в блоке теплоиспользующей аппаратуры трубчатой печи, а также в дополнительном котле. Газовые компрессоры аммиачного и метанольного производства приводятся в действие от паровых конденсационных турбин. Маслонасосы и питательные насосы паровых котлов работают от электродвигателей. Для покрытия эндотермического теплового эффекта конверсии метана:



а также затрат теплоты на энергетические нужды используется теплота высокотемпературного гелиевого ядерного реактора.

Эксергетический анализ данного процесса показал, что при температуре гелиевого теплоносителя 1810°C суммарный эксергетический КПД процесса $\eta_{\text{экс}} = 0,757$, при температуре 1200°C $\eta_{\text{экс}} = 0,823$, а при 950°C $\eta_{\text{экс}} = 0,863$, что более чем в 1,5 раза выше по сравнению с традиционными замкнутыми схемами производства аммиака и метанола.

В нефтехимической промышленности энергия высокотемпературного ядерного реактора может быть эффективно использована для проведения таких энергоемких процессов, как крекинг, пиролиз, гидроочистка, конверсия. Так, например, в атомном нефтеперерабатывающем комплексе (рис. 23) под действием высокопотенциальной теплоты в реакторе В при 800°C происходит паровая конверсия тяжелых нефтяных остатков, а в технологических аппаратах Б при температурах до 552°C протекают процессы первичной и вторичной переработки нефти с образованием моторных топлив, тяжелых нефтяных остатков и сырья для нефтехимии.

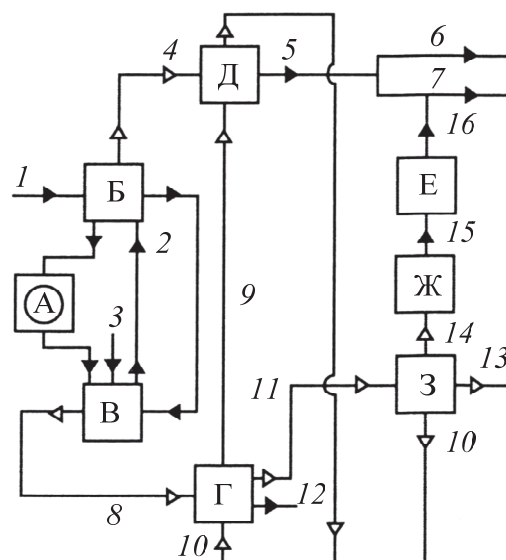


Рис. 23. Структурная схема атомного нефтеперерабатывающего комплекса (сырье – сернистая нефть):
 А – ядерный реактор; Б – технологические аппараты первичной и вторичной переработки нефти; В – реактор паровой конверсии; Г – установка утилизации сероводорода; Д – установка гидроочистки; Е – реактор конверсии метанола в бензин; Ж – реактор синтеза метанола; З – установка разделения синтез-газа;
 потоки: 1 – сырая нефть; 2 – тяжелые нефтяные остатки; 3 – вода; 4 – светлые нефтепродукты; 5 – очищенные от серы нефтепродукты; 6 – нефтепродукты на нефтехимию; 7 – моторное топливо; 8 – влажный синтез-газ; 9 – водород; 10 – сероводород; 11 – синтез-газ; 12 – серная кислота; 13 – $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$; 14 – $\text{CO} + \text{H}_2$; 15 – метанол; 16 – бензин

Этот комплекс позволяет эффективно реализовать ряд технологических процессов с одновременным получением электроэнергии, топлива, водорода и других ценных продуктов, в результате чего будет рационально использоваться как сама нефть, так и тепловая энергия ядерного реактора.

Высокотемпературные ядерные реакторы с гелиевым охлаждением могут широко использоваться для проведения радиационно-термических процессов в нефтехимии. Уникальные возможности в этом отношении представляют высокотемпературные газоохлаждаемые реакторы с шаровыми твэлами (тепловыделяющими элементами). В таких установках можно проводить радиационно-термический пиролиз для получения этилена.

Возможно создание радиационно безопасных, надежных в эксплуатации и экономически эффективных атомных источников теплоснабжения на базе освоенных низко- и среднетемпературных

энергетических реакторов. Такие источники теплоснабжения экономически могут конкурировать с источниками централизованного теплоснабжения на органическом топливе при присоединенных тепловых нагрузках 1,2–1,8 ГВт и выше. Атомное теплоснабжение будет развиваться по пути внедрения атомных станций теплоснабжения для производства горячей воды; атомных теплоэлектроцентралей, где выработка теплоты сочетается с производством электроэнергии; атомных станций промышленного теплоснабжения для производства горячей воды и пара.

Наряду с созданием таких атомных источников теплоснабжения необходима разработка новых типов энергоисточников и систем теплоснабжения, основанных на хемотермических системах дальней передачи теплоты (рис. 24).

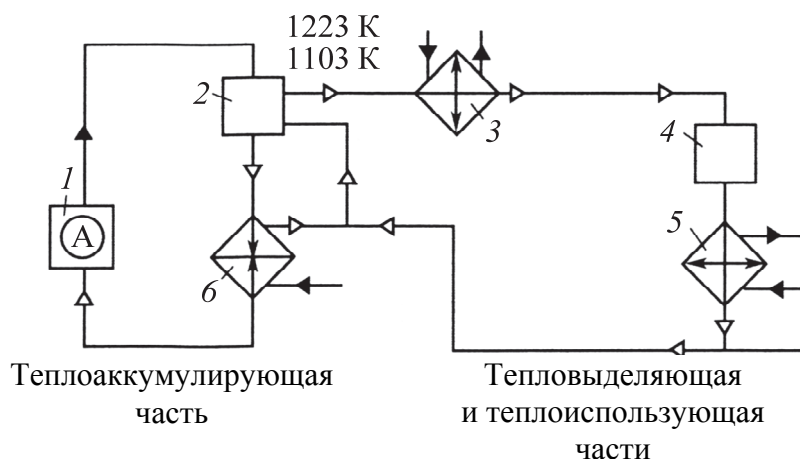
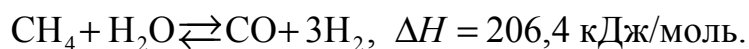


Рис. 24. Структурная схема атомной хемотермической системы дальнего теплоснабжения:

I – высокотемпературный ядерный реактор; 2 – реактор конверсии метана; 3, 5, 6 – теплообменники; 4 – метанатор

Хемотермический способ передачи теплоты основан на сочетании эндотермической химической реакции в месте производства энергии, транспортировке теплоты холодным энергоносителем в химически связанном состоянии и обратной экзотермической реакции в месте потребления.

Имеется довольно большое число циклов аккумуляирования и передачи теплоты, наиболее перспективным из которых признан цикл паровой конверсии метана и гидрирования оксида углерода по уравнению



Энергоисточником для такой системы служит высокотемпературный ядерный реактор, тепловая энергия которого используется для осуществления каталитической конверсии метана в конверторе 2. Полученный конвертированный газ, состоящий из водорода и оксида углерода, транспортируется по газопроводам к центрам потребления теплоты, где в специальных установках – метанаторах 4 – происходит каталитическая реакция синтеза метана из конвертированного газа, сопровождающаяся выделением теплоты температурой 400–700°C.

После охлаждения метан возвращается на конверсионный центр, а выделившаяся при этом вода может быть либо использована на месте, либо возвращена на конверсионный центр. В теплоаккумулирующей части (рис. 25) осуществляется паровая каталитическая конверсия подводом теплоты высокотемпературного ядерного реактора с гелиевым теплоносителем; производство технологического пара, необходимого для проведения процесса конверсии; предварительный подогрев газовой и парогазовой смеси, поступающей на конверсию; охлаждение газа и конденсация избытка пара.

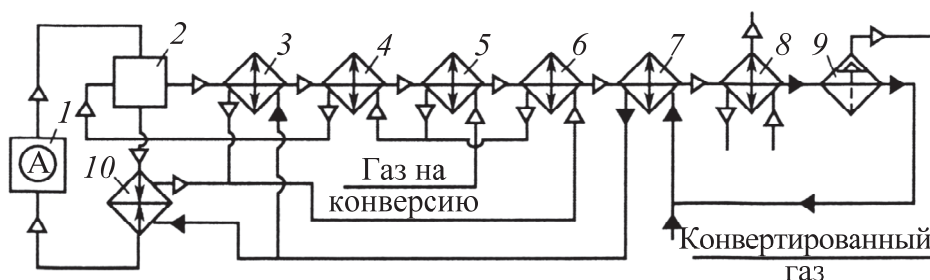


Рис. 25. Принципиальная схема теплоаккумулирующей части атомной станции дальнего теплоснабжения:

1 – высокотемпературный ядерный реактор; 2 – конвертор; 3, 4, 5, 6, 7, 10 – теплообменники; 8 – воздушный конденсатор; 9 – сепаратор

Смесь, содержащая примерно 95% CH_4 , 1% CO_2 и 4% H_2 , предварительно подогревается в теплообменнике 5 до температуры 300°C за счет утилизации теплоты конвертированного газа и смешивается в необходимом соотношении с перегретым паром. Парогазовая смесь догревается в теплообменниках 4, 6 до температуры начала реакции (приблизительно 600°C) и поступает в конвертор 2. Необходимый для осуществления конверсии технологический пар генерируется частично вследствие утилизации те-

плоты конвертированного газа в теплообменниках 3 и 7, частично в результате подвода в теплообменник 10 теплоты от высокотемпературного ядерного реактора 1.

Принципиальная схема установки метанирования, выделения и использования теплоты (тепловыделяющей и теплоиспользующей частей атомной станции дальнего теплоснабжения) приведена на рис. 26.

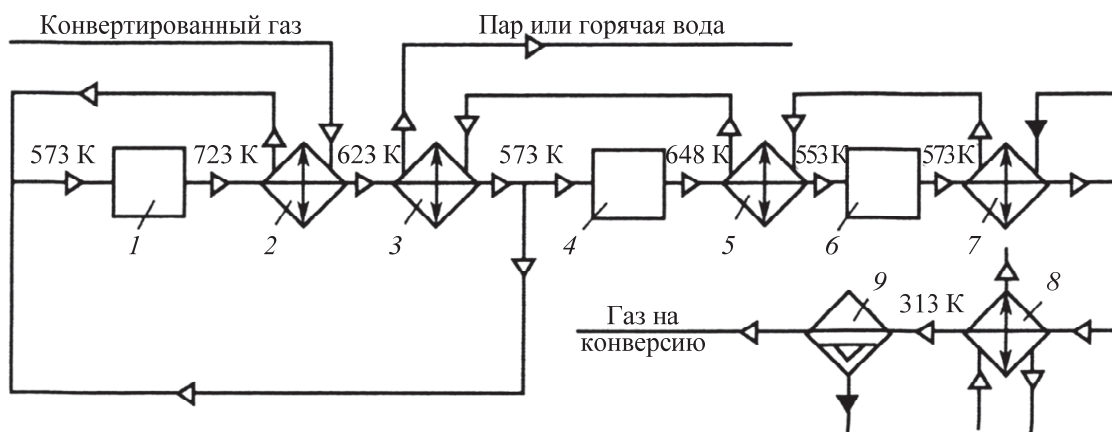


Рис. 26. Принципиальная схема тепловыделяющей и теплоиспользующей частей атомной станции дальнего теплоснабжения:
1, 4, 6 – метанаторы; 2, 3, 5, 7 – теплообменники;
8 – воздушный конденсатор; 9 – сепаратор

В зависимости от способа организации процесса метанирования (количества ступеней метанирования и объема рециркулируемого газа) верхняя температура теплоты, производимой в метанаторах 1, 4 и 6, может изменяться от 400 до 600–700°C, что позволяет осуществлять как нагрев в теплообменниках 3, 5 и 7 сетевой воды или производство технологического пара, так и генерацию энергетического пара необходимых параметров.

Достоинства транспортировки теплоты в химически связанном состоянии по сравнению с транспортировкой в виде горячей воды проявляются:

- 1) в снижении металлоемкости теплопередающей системы на единицу передаваемой теплоты;
- 2) в отсутствии потерь при транспортировке и необходимости теплоизоляции трубопроводов.

Это позволяет увеличить дальность передачи теплоты.

Применение атомных станций дальнего теплоснабжения позволит существенно расширить области использования атомных источников теплоснабжения в сфере промышленного и коммунально-бытового теплоснабжения и вытеснить из топливно-энергетического баланса значительный объем дефицитного газомазутного топлива.

Атомная энергетика не связана с наличием или отсутствием запасов полезных ископаемых, поэтому в прогнозах на будущее ей отводится определенное место. Однако ее развитие немыслимо без существенного улучшения радиационной защиты, повышения надежности и кардинального решения задач охраны окружающей среды при эксплуатации атомных установок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голомшток, Л. И. Снижение энергопотребления в процессах переработки нефти / Л. И. Голомшток, К. З. Халдей. – М.: Химия, 1990. – 142 с.
2. Клименко, В. Л. Энергоресурсы нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности / В. Л. Клименко, Ю. В. Костерина. – Л.: Химия, 1984. – 234 с.
3. Белов, П. С. Экология производства химических продуктов из углеводородов нефти и газа / П. С. Белов, И. А. Голубева, С. А. Низова. – М.: Химия, 1991. – 289 с.
4. Хараз, Д. И. Пути использования вторичных энергоресурсов в химических производствах / Д. И. Хараз, Б. И. Псахис. – М.: Химия, 1984. – 224 с.
5. Резервы и пути снижения энергоемкости нефтехимических производств / И. Б. Аспель [и др.]. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1985. – 68 с.
6. Тимофеев, В. С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза / В. С. Тимофеев, Л. А. Семенов. – 2-е изд. – М.: Высшая школа, 2003. – 536 с.
7. Соколов, Р. С. Химическая технология: в 2 т. / Р. С. Соколов. – М.: Владос, 2003. – Т. 2: Металлургические процессы. Переработка химического топлива. Производство органических веществ и полимерных материалов. – 448 с.
8. Кутепов, А. М. Общая химическая технология / А. М. Кутепов, Т. И. Бондарева, М. Г. Беренгартен. – М.: Академкнига, 2007. – 528 с.
9. Вержичинская, С. В. Химия и технология нефти и газа / С. В. Вержичинская, Н. Г. Дигуров, С. А. Синицин. – 2-е изд. – М.: Форум, 2009. – 399 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. СЫРЬЕВЫЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ	8
1.1. Сырьевая база химической промышленности	9
1.2. Основные понятия и классификация сырья	10
1.3. Вторичные материальные ресурсы	12
1.4. Потребление энергии в химических производствах	14
1.5. Энергетические ресурсы химической промышленности	16
1.5.1. Классификация топливно-энергетических ресурсов	20
1.5.2. Технологические характеристики топлива	22
1.5.3. Использование вторичных энергетических ресурсов	24
1.5.4. Источники энергии и рациональное их использование	25
2. ПЕРЕРАБОТКА ЖИДКОГО И ГАЗООБРАЗНОГО ТОПЛИВА.....	35
2.1. Состав и классификация нефтей	36
2.2. Характеристика важнейших нефтепродуктов.....	37
2.3. Методы переработки нефти и типовые реакторы	39
2.4. Прямая перегонка нефти	42
2.5. Крекинг нефти и нефтепродуктов	43
2.6. Каталитические методы переработки нефти.....	46
2.7. Газообразное топливо	53
3. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА	55
3.1. Синтез метанола	56
3.2. Схемы производства метанола	59
3.3. Новые направления в развитии производства метанола	64
4. ОСНОВЫ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИИ, ЕЕ ЗНАЧЕНИЕ И СУЩНОСТЬ	65
4.1. Энерготехнологические системы использования топлива	67
4.2. Энерготехнологические системы использования теплоты химических реакций	67
4.3. Атомные энерготехнологические установки	72
ЛИТЕРАТУРА	80

Учебное издание

Долинская Раиса Моисеевна

**ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ
В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ
РЕСУРСОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТИ
И В ПРОЦЕССАХ ОСНОВНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО
И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

Учебно-методическое пособие

Редактор *О. П. Приходько*
Компьютерная верстка *О. П. Приходько*
Корректор *О. П. Приходько*

Подписано в печать 02.09.2013. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 4,8. Уч.-изд. л. 4,9.
Тираж 50 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.